G. Serguéiev, N. Kazánskaia, B. Uzhinov,
V. Papisova, V. Gurman, G. Melúzova,
S. Zenin, V. Románov

METODOS EXPERIMENTALES DE LA CINETICA QUIMICA

Revisado por el académico
N. EMANUEL

Editorial Mir · Moscú

ИЗДАТЕЛЬСТВО МИР

Г. Сергеев, Н. Казанская,
Б. Ужинов, В. Писарева, В. Гурман,
Г. Мелузова, С. Зенин, В. Романов

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Под редакцией
акад. Н. ЭМАНУЭЛЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»

G. Serguéiev, N. Kazánskaia, B. Uzhinov,
V. Papisova, V. Gurman, G. Melúsova,
S. Zenin, V. Románov

•

METODOS EXPERIMENTALES DE LA CINETICA QUIMICA

Revisado por el académico
N. EMANUEL

Editorial Mir Moscú

Traducido del ruso
por M. D. Karà-Murzà

© Traducción al español, Mir, 1975

На испанском языке

Impreso en la URSS
1975

PROLOGO

Ya durante algunas décadas en el desarrollo de la química se revela claramente la tendencia a usar distintos métodos físicos para las investigaciones. Con mayor claridad se puede observar esta tendencia en el ejemplo de la cinética química, la cual es una ciencia de velocidades y mecanismos de las transformaciones químicas. Precisamente en la teoría de los procesos químicos el problema del establecimiento del mecanismo detallado de los procesos químicos complejos, en los cuales participan los productos intermedios lábiles, está destacado en primer plano. Para identificar y detectar tales partículas fueron utilizados diversos métodos espectrales y espectroscópicos de masas, el método de llamas de difusión, el polarográfico, el calorimétrico, etc.

En los últimos años la situación en la cinética química ha comenzado a cambiar muy rápidamente. Aparecieron y encontraron una amplia aplicación los métodos radioespectroscópicos, y entre ellos en primer plano, la resonancia paramagnética electrónica (RPE) y la resonancia magnética nuclear (RMN). Gracias al perfeccionamiento de los aparatos, los métodos clásicos de investigación tales como la espectroscopia infrarroja y ultravioleta, han hallado su desarrollo ulterior. Paralelamente, en muchos laboratorios científicos se comienzan a usar cada vez más ampliamente distintos métodos fluorescentes y quimioluminiscentes del análisis de las partículas de corta vida: el método del «chorro parado», la fotólisis impulsiva, la luminiscencia radiotérmica, etc. Una información importante sobre el mecanismo de las transformaciones químicas se puede obtener, estudiando la acción del oscilador cuántico y del ultrasonido en el proceso de radiación.

En la actualidad prácticamente no existe ninguna investigación cinética sin la aplicación de la cromatografía de gas—líquido, la cual posee una sensibilidad alta y gran universalidad. Ciertas perspectivas se abren debido a la aplicación en la química de la espectroscopia gamma. Distintos métodos matemáticos de corrección de los resultados van penetrando cada vez más ampliamente en las investigaciones químicas. Entre éstos se encuentra el análisis de los espectros obtenidos de RPE y RMN, la resolución de los sistemas de ecuaciones diferenciales que describen la cinética de las reacciones complejas mediante la utilización de computadoras digitales y analógicas.

La cinética química va convirtiéndose cada vez más en fundamento científico de los procesos tecnológicos más importantes. Ella amplifica las posibilidades del estudio cuantitativo del mecanismo de los más diversos procesos de la química inorgánica y orgánica, y en la actualidad es la etapa mas importante de investigaciones químicas.

Las razones señaladas llevan a un crecimiento del número de investigadores que utilizan en su trabajo los métodos experimentales modernos físicos y físico-químicos del estudio de la cinética y del mecanismo de las reacciones químicas.

Muchos de los métodos exigen aparatos costosos, su uso se basa frecuentemente en teorías complicadas, lo que dificulta en parte su implantación en los planes y programas docentes. En la cátedra de cinética química de la Universidad Lomonósov de Moscú los estudiantes tienen la posibilidad de estudiar los métodos experimentales modernos de la cinética química. Estas prácticas peculiares permiten a los estudiantes conocer las posibilidades de distintos métodos en las investigaciones químicas. Este hecho hizo evidente que las descripciones de los dispositivos y problemas, ofrecidos a los estudiantes, pueden ser útiles no sólo para los estudiantes de la cátedra en cuestión, sino también son de interés para un círculo mucho más amplio de estudiantes y postgraduados de química. En relación con lo expuesto, unos colaboradores de la cátedra redactaron el presente material didáctico. En su elaboración tomaron parte: V. V. Románov (cap. I), G. B. Serguéiev (cap. I, VI, VII, VIII), N. F. Kazánskaia, G. B. Melúzova (cap. II), B. M. Uzhinov (cap. III), V. I. Papisova (cap. IV), V. S. Gurman (cap. V), S. V. Zenin (cap. VI, VIII).

Académico N. Emanuel

Capítulo I

Espectrofotometría visible y ultravioleta

En la química moderna y en la cinética química se usan ampliamente los distintos métodos espectrales de investigación. Entre ellos la más accesible es la espectrofotometría visible y ultravioleta que estudia la interacción de la sustancia con la radiación electromagnética en un determinado intervalo de longitudes de ondas.

En los últimos años, gracias al desarrollo de los instrumentos registradores, se ha extendido especialmente la aplicación de la espectrofotometría para el análisis cuantitativo y en la cinética química. En la investigación de la cinética de las reacciones químicas generalmente se utiliza el hecho de que las sustancias de partida y los productos de reacción tienen absorción diferente. Esto permite seguir el cambio de sus concentraciones en función del tiempo. En la actualidad ha sido desarrollada una serie de procedimientos especiales para el estudio de la cinética de las reacciones rápidas. Se han construido espectrofotómetros, combinados con el aparato del chorro parado, que permiten estudiar reacciones con período de semitransformación de 1 a 10^{-3} s.

La espectrofotometría en las regiones visible y ultravioleta permite controlar el grado de pureza de la sustancia a investigar, se usa para la identificación y la determinación de la estructura de distintos compuestos por su espectro. El método espectrofotométrico permite determinar exactamente las constantes de disociación de los ácidos y bases. Este método también hace posible la investigación de los procesos de formación de complejos: por ejemplo, se emplea ampliamente para el estudio de distintas interacciones de donador-aceptor.

El gran valor de la espectrofotometría visible y ultravioleta consiste en su alta sensibilidad. Para el análisis, en casos particulares son suficientes unas centésimas de miligramo de sustancia dada.

Interacción de la luz con la sustancia

La energía interna de las moléculas no puede cambiar continuamente. Cada molécula posee un conjunto de estados energéticos discretos cuantificados que se diferencian entre sí por la energía de los electrones que se encuentran en el campo electrostático de los núcleos atómicos, por la energía de vibración de estos núcleos, uno con respecto al otro, y por la energía de rotación de la molécula como un todo único.

Si a una molécula se le transmite la cantidad de energía necesaria para la transición de su estado fundamental al estado de excitación, entonces dicha energía podrá ser absorbida por ella, ocurriendo la transición correspondiente con una probabilidad determinada. Un gran número de transiciones no puede efectuarse en general o la probabilidad de que se produzcan es despreciable, siendo éstas las así llamadas *transiciones prohibidas*.

La radiación luminosa cede su energía a la molécula y ésta pasa al estado de excitación. El incremento de la energía de la molécula es igual a la del cuanto de luz (del fotón) absorbido, la cual se expresa con la ecuación

$$E = h\nu \qquad (I.1)$$

donde E es la energía del cuanto de luz; h es la constante de Planck igual a $6{,}624 \cdot 10^{-27}$ ergios·s; ν es la frecuencia de la luz.

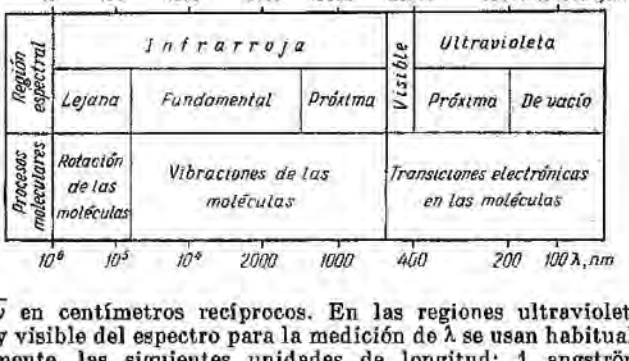
La radiación luminosa se acostumbra a caracterizar por su longitud de onda λ o por la frecuencia ν, igual al número de ondas que pasan por un punto dado en la unidad de tiempo, o por el número de ondas $\bar{\nu}$, igual al número de longitudes de onda que caben en la unidad de longitud. Estas tres características están enlazadas entre sí por las correlaciones:

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{\nu}{c} \qquad (I.2)$$

donde c es la velocidad de la luz en un medio dado; λ es la longitud de onda determinada en el vacío. En el sistema de unidades CGS λ se expresa en cm, ν en segundos recíprocos

Tabla 1

Regiones espectrales



$\bar{\nu}$ en centímetros recíprocos. En las regiones ultravioleta y visible del espectro para la medición de λ se usan habitualmente las siguientes unidades de longitud: 1 angström (Å) = 10^{-8} cm o 1 milimicrón (mμ) = 1 nanómetro (nm) = = 10^{-9} m = 10^{-7} cm = 10 Å. Frecuentemente, sobre todo en los trabajos físicos, en lugar de longitud de onda se emplea el número de ondas $\bar{\nu}$, relacionado linealmente con la escala de unidades energéticas.

El espectro electromagnético de radiación puede ser dividido en distintas partes o regiones. La característica detallada de la región óptica de la radiación electromagnética se muestra en la tabla 1. La diferencia de energía entre los niveles electrónicos contiguos es una magnitud del orden de 10^{-11} ergios (10^{-19} cal) o sea 10^2 o más kcal por mol de dichas transiciones; la diferencia de energía de los niveles vibratorios contiguos es del orden de 10^{-13} ergios (10^{-21} cal) o 1 kcal por mol de transiciones en cuestión; la diferencia de energía de los niveles rotatorios es del orden de 10^{-15} ergios (10^{-23} cal) o 10^{-2} kcal por mol de transiciones dadas.

Al comparar la ecuación (I.1) con los valores típicos, citados más arriba, de las diferencias de energía para los niveles energéticos contiguos, se aclara que la radiación en la región ultravioleta del espectro engendra cuantos de luz suficientes para provocar las transiciones electrónicas típicas. Por ejemplo, la longitud de onda de 250 nm corresponde a la energía del cuanto aproximadamente de

$0{,}5 \cdot 10^{-11}$ ergios, y un mol de tales cuantos posee una energía aproximadamente de 115 kcal. Los niveles electrónicos de algunas moléculas se sitúan tan cerca uno del otro que para la transición electrónica es suficiente la luz visible. Si los niveles están alejados uno del otro, es necesaria la radiación ultravioleta en el vacío, o incluso, la de los rayos X. La radiación infrarroja provoca transiciones entre los niveles vibratorios, mientras que la radiación de radiofrecuencia provoca transiciones entre los niveles rotatorios.

La influencia de los grados de libertad vibratorios y rotatorios durante la radiación de los espectros electrónicos se manifiesta en el hecho de que en lugar de una línea, correspondiente a una transición electrónica concreta, en el espectro aparece una serie de líneas, cuyas frecuencias se diferencian unas de otras por una magnitud, correspondiente a la frecuencia de vibración. Cada línea de esta serie, a su vez, posee una estructura fina compleja condicionada por la rotación de la molécula. El conjunto completo de las distintas líneas vibratorias y rotatorias correspondientes a una transición electrónica, forma una sola banda espectral. Tales bandas espectrales se pueden observar en los espectros de gases.

Como resultado de la interacción entre las moléculas así como de éstas con el solvente en el espectro de absorción de una solución no puede observarse habitualmente la estructura fina, pero en algunos casos los máximos, correspondientes a vibraciones aisladas, pueden distinguirse claramente. Como ejemplo de conservación de la estructura vibratoria de las líneas de transición electrónica pueden servir los espectros de los compuestos aromáticos, disueltos en hidrocarburos saturados.

El grado de debilitamiento de la intensidad de la luz que atraviesa la sustancia se caracteriza por la transmitancia T, expresada en por ciento:

$$T = \frac{I}{I_0} 100\%$$

o por la absorbancia D:

$$D = \log \frac{100}{T} = \log \frac{I_0}{I}$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente; I es la intensidad de la luz después de atravesar la sustancia dada.

La intensidad de la luz que pasó a través de la sustancia cambia según la ley de Bouguer—Lambert—Beer:

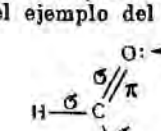
$$I = I_0 e^{-\varepsilon n l} \qquad (I.3)$$

donde n es el número de moléculas que absorben la luz, por cm^3; l es la distancia recorrida por la luz en la sustancia; ε es el coeficiente de extinción. La curva que refleja la intensidad de absorción en función de la longitud de onda se llama *espectro de absorción* o más correctamente *curva espectral de absorción*. En las curvas espectrales se destacan las bandas aisladas o los picos de absorción que se caracterizan en su máximo por determinada intensidad de absorción y por determinada longitud de onda y, además, por la propia forma de la banda de absorción. La acción sobre la sustancia a investigar de determinados factores físicos (cambio de temperatura, irradiación por luz, etc.) y químicos (cambio del pH, de la fuerza iónica de la solución, etc.) puede producir modificaciones considerables en su espectro.

Transiciones electrónicas y cromóforos

La interpretación exacta en términos de la mecánica cuántica de los espectros de absorción es posible solamente para las moléculas más simples. En general, la aplicación de la espectroscopia en el estudio de la estructura de las moléculas tiene carácter puramente empírico, basado en que los niveles electrónicos energéticos dependen de la característica de la envoltura por parte de uno o varios núcleos atómicos.

Las propiedades espectrales de las moléculas se clasifican habitualmente en correspondencia con el tipo de los electrones valencia que éstas contienen. Los electrones que forman el enlace simple se llaman electrones σ, los que forman enlace doble se llaman electrones π. Además, en las moléculas que contienen los átomos de tales elementos como nitrógeno, oxígeno, etc. existen electrones no apareados o electrones n. Estos tres tipos de electrones valencia pueden ser mostrados en el ejemplo del formaldehído:



Existen varios tipos de transiciones. Son posibles las transiciones del orbital enlazante en el estado fundamental a un orbital con energía más alta. Estas son habitualmente transiciones entre los orbitales σ, transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$, y entre los orbitales π, transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ se observan en la región ultravioleta de vacío. Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ se observan, empezando por 180 nm y más, con la particularidad de que las bandas correspondientes a las transiciones dadas se llaman frecuentemente bandas *K*, y se distinguen por su alta intensidad de absorción ($\log \varepsilon \geqslant 4$).

En segundo lugar, son posibles las transiciones desde un orbital atómico no enlazante a un orbital molecular de energía más alta: son las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$. Las bandas de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ se observan en las regiones visible y del ultravioleta próximo del espectro y se denominan con frecuencia bandas *R*. Las bandas de las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ se observan en la región del ultravioleta lejano y a veces próximo. Las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ son prohibidas, y sus intensidades son mucho más bajas que las de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$ (el coeficiente de absorción o extinción para las transiciones permitidas es igual a 10^4 o mayor, mientras que para las prohibidas es menor de 10^3).

Por fin, en la región ultravioleta de vacío se observan las transiciones del orbital de estado fundamental a uno de los orbitales de energía muy alta que conducen a la formación de iones moleculares.

Un método interesante para la identificación empírica de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ está basado en los datos sobre su comportamiento en el transcurso de la disolución de la sustancia en distintos disolventes. Con el aumento de la polaridad del disolvente para las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ se observa (aunque no siempre) el desplazamiento de la banda *K* de absorción hacia la región del espectro correspondiente a las ondas largas. La excepción típica es el desplazamiento inverso de la banda *K* de absorción para algunas moléculas aromáticas (el desplazamiento de la banda de absorción hacia la parte de ondas largas del espectro se llama *desplazamiento batocrómico*, el desplazamiento hacia la parte de ondas cortas se denomina *desplazamiento hipsocrómico*).

Para las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ siempre se observa el desplazamiento hipsocrómico de la correspondiente banda R de absorción con el aumento de la polaridad del disolvente, y al mismo tiempo la magnitud de este desplazamiento es mucho mayor que en caso de las bandas K. A título de ejemplo en la tabla 2 se muestra la influencia de los disolventes en el espectro de óxido de mesitilo.

Tabla 2

Influencia de los disolventes en el espectro ultravioleta de óxido de mesitilo

Transiciones	$\lambda_{máx}$, nm			
	en isooctano	en acetonitrilo	en cloroformo	en metanol
(Banda K)	230,6	233,9	237,6	236,8
(Banda R)	321,0	314,0	315,4	308,8

El desplazamiento ordinario batocrómico de las bandas, condicionado por las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, es provocado, por supuesto, por la interacción con el disolvente que aumenta algo la libertad de movimiento de los electrones en la molécula. Sin embargo, para las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ los cambios en la distribución de los electrones son mucho más considerables, y, en correspondencia, aumentan los cambios en la disposición de los núcleos. De acuerdo con el principio de Franck—Condon, el proceso de transición al nuevo estado electrónico transcurre en 10^{-13} s; durante este tiempo los núcleos no alcanzan a cambiar su disposición mutua, por eso la transición observada ocurre a las longitudes de onda más cortas, mientras que los núcleos todavía no han llegado a ocupar su nueva posición

La absorción en las regiones del ultravioleta próximo y visible del espectro siempre está conjugada con la presencia en la molécula de enlaces no saturados y átomos con pares de electrones no compartidos. El grupo que provoca la absorción en las regiones del ultravioleta próximo y visible del espectro se denomina *cromóforo*.

La modificación en la estructura química de la molécula y especialmente la conjugación de los grupos cromóforos varía la longitud de onda y la intensidad de sus bandas de

absorción. Esto da la posibilidad de obtener una valiosa información sobre la estructura de la molécula a partir de los datos espectrales.

La obtención de datos sobre la estructura de la molécula a partir de los espectros ultravioletas viene acompañada de una serie de dificultades. Los picos de absorción en la región ultravioleta, por regla general, son muy anchos y los espectros se deforman considerablemente en presencia de impurezas. En la región ultravioleta se observa una baja especificidad de absorción, es decir, las bandas de absorción de muchos cromóforos se superponen. En la tabla 3 se ejemplifican las características espectrales de algunos cromóforos simples.

De la tabla se ve que en el caso de haluros de alquilo el desplazamiento batocrómico de la banda es tanto mayor cuanto mayor es el grado de polarización de la nube electró-

Tabla 3

Primeros máximos de algunos cromóforos simples

Cromóforo	Compuesto	$\lambda_{máx}$, nm	$\log \varepsilon_{máx}$, l/mol·cm
1) Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$			
—Cl	CH_3Cl	173	2,3
—Br	CH_3Br	204	2,3
—I	CH_3I	259	3,56
—N<	CH_3NH_2	215	2,78
—O—	CH_3OH	184	2,18
—S—	$(CH_3)_2S$[1]	210	3,01
2) Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$			
C=C	$R_2C=CHR$	173—189	3,9—4,1
C≡C	$RC{\equiv}CR$[1]	187—191	2,65—2,93
C=C=C	$C_2H_5CH=C=CH_2$	225	2,7
3) Transiciones $n \rightarrow \pi^*$			
C=O	CH_3CHO[1]	294	1,08
N=O	terc-C_4H_9NO[2]	665	1,3
N=N	$CH_3N=NCH_3$	340	0,65
C=S	$CH_3(CH_2)_4C=S$	504	0,7

[1] Solución en n-hexano o en ciclohexano.
[2] Solución en $(C_2H_5)_2O$.
[3] Solución en C_2H_5OH. Los otros datos corresponden al estado gaseoso.

nica del halógeno. La acumulación de los enlaces dobles conjugados en la molécula provoca un desplazamiento de 30—40 nm aproximadamente hacia la región de las ondas largas por cada enlace C = C introducido. El hexatrieno, por ejemplo, tiene el máximo en 265 nm, el caroteno que posee una cadena de 11 enlaces conjugados tiene el máximo en 510 nm. La acumulación de los enlaces dobles conjugados provoca también el aumento de la intensidad de su absorción.

El más fuerte cambio del espectro en comparación con un espectro que contiene cromóforos aislados ocurre en el caso de su conjugación. La presencia del grupo metileno entre dos cromóforos debilita su influencia mutua. Si los cromóforos están separados por dos o más grupos metileno, la conjugación desaparece. El espectro de tales moléculas es suma aditiva de los espectros de las moléculas que contienen los cromóforos aislados.

En conclusión de este párrafo insertamos la tabla 4 que relaciona la absorción en la región visible con el color observado de la solución.

Tabla 4

Colores observados y las regiones absorbidas del espectro, correspondientes a ellos

Color observado de la solución	Intervalo de longitudes de onda de la radiación absorbida, nm
Amarillo-verde	400—450
Amarillo	450—480
Anaranjado	400—550
Rojo	400—610
Púrpura	450—650
Azul-verde	625—750

En la parte visible del espectro el color de la solución percibido con el ojo es el resultado de la absorción selectiva de una parte determinada del espectro de la irradiación continua blanca de la fuente. El color de la solución es complementario al color de la irradiación absorbida, es decir, al sumar la irradiación absorbida y la complementaria, se obtiene la irradiación blanca. Por tanto, es absurdo buscar la absorción de las soluciones incoloras en la región visible.

En la URSS el más difundido es el espectrofotómetro СФ-4 (SF-4). Este es un aparato de un rayo y sin registración. Actualmente se han construido aparatos registradores de doble rayo СФ-8 (SF-8), СФ-9 (SF-9) y СФ-17 (SF-17).

El esquema principal de la parte óptica de los espectrofotómetros registradores modernos de doble rayo se muestra en la fig. 1. Como fuente emisora sirve la lámpara de incandescencia con filamento de wolframio *2* (desde 360 nm hasta

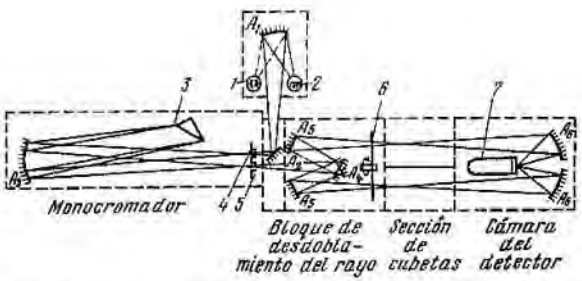


Fig. 1. Esquema principal de la parte óptica del espectrofotómetro de doble rayo:

1, lámpara de deuterio; *2*, lámpara de incadescencia; *3*, prisma del monocromador; *4*, rendija de entrada del monocromador; *5*, rendija de salida del monocromador; *6*, motor con un diafragma perfilado para interceptar los rayos de comparación y de muestra; *7*, detector

la región infrarroja próxima), o bien, para la región ultravioleta, la lámpara de descarga de arco *1* con deuterio o hidrógeno. La radiación de la lámpara se enfoca por los espejos A_1 y A_2 hacia la rendija de entrada *6* del monocromador. Con ayuda del espejo A_3 el haz paralelo de radiación se dirige hacia el dispositivo dispersor (prisma de cuarzo de alta calidad o la red de difracción). Este dispositivo descompone la radiación en un espectro cuya imagen se enfoca en la rendija de salida *5* del monocromador con el mismo espejo A_3. La rendija de salida separa una banda estrecha del espectro obtenido de la fuente. Mientras más estrecha sea la rendija, más monocromática será la banda del espectro que sale del monocromador. Una radiación se denomina monocromática si todas las ondas de ésta tienen la misma frecuencia. La longitud de onda media que carac-

teriza la banda del espectro en cuestión se determina por el ángulo de giro del dispositivo dispersor alrededor de su eje. Después, el haz de luz monocromático se desdobla por el espejo A_4 en dos rayos de idéntica intensidad: el rayo de comparación y el de la muestra. Con la pantalla giratoria *6* se puede alternativamente cerrar el paso al rayo de comparación o al de la muestra, con lo cual se logra la separación de los rayos en cuestión en el tiempo. Los rayos de comparación y los de la muestra se enfocan con los espejos A_5 en las cubetas de comparación y las de muestra, respectivamente. Las exigencias en cuanto al enfoque del haz de rayos en las cubetas en los aparatos modernos son muy altas: el ancho del haz debe ser del orden de 1—2 mm en una distancia de 10—40 mm. Solamente con haces tan estrechos de luz que pasan por las cubetas es posible la utilización de las microcubetas. La radiación, después de pasar por las cubetas, se dirige por los espejos A_6 al detector *7*; como tal se utiliza habitualmente una célula fotoeléctrica o un fotomultiplicador.

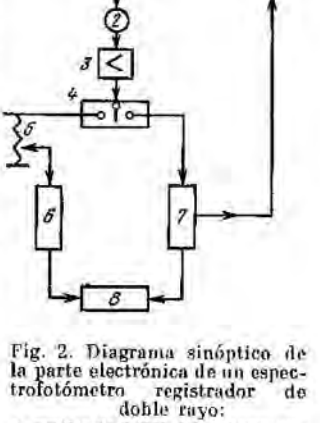


Fig. 2. Diagrama sinóptico de la parte electrónica de un espectrofotómetro registrador de doble rayo:
1, rendija de salida del monocromador; *2*, detector de la radiación; *3*, amplificador; *4*, separador de señales; *5*, potenciómetro; *6*, canal de la muestra; *7*, canal de comparación; 8, registrador; *9*, motor de la rendija

La señal del detector llega a la parte electrónica del espectrofotómetro. El diagrama sinóptico del sistema electrónico se muestra en la fig. 2. Al pasar por el detector la señal se amplifica y llega a un dispositivo electrónico especial que es el separador de señales, en el que la señal se desdobla en dos canales: la señal de la cubeta de comparación y la de la cubeta de la muestra. En ambos canales las señales se amplifican, se detectan y se suministran al registrador que marca la relación entre la señal de la muestra y la de comparación, es decir, el grado de transmitancia de los rayos de luz por la muestra en relación con el grado de transmitancia por la

cubeta de comparación. El logaritmo de esta relación, es decir, la densidad óptica de la cubeta de la muestra menos la densidad óptica de la de comparación, puede ser registrado directamente, si se conecta el dispositivo logarítmico ante el registrador.

El nivel de la señal en el canal de comparación se mantiene aproximadamente constante con ayuda de un motor destinado para el manejo del ancho de la rendija de salida del monocromador. Si la señal en el canal de comparación incrementa, entonces al motor de la rendija se suministra una tensión de la alimentación de retroceso negativa que hace disminuir la magnitud de la rendija y, por el contrario, cuando la señal disminuye, la rendija se abre. En el canal de la muestra habitualmente están dispuestos los potenciómetros destinados para la regulación electrónica de la línea de transmitancia al cien por ciento, como función de las longitudes de onda. El potenciómetro garantiza la compensación electrónica de la diferencia entre la transmitancia de la cubeta de comparación y la de la muestra a distintas longitudes de onda y de la diferencia entre las vías ópticas de los haces luminosos en el canal de comparación y en el de la muestra.

Los mejores modelos de espectrofotómetros ultravioletas modernos trabajan en la región de 185 a 850 nm. El límite inferior se determina por la calidad del sistema óptico e intensidad de la fuente emisora. Para tomar los espectros en la región inferior a 200 nm, la óptica del aparato debe ser preparada de cuarzo especial y el monocromador en el período de operación debe limpiarse a chorro de nitrógeno seco para evitar la fuerte absorción del oxígeno y del vapor de agua en esta región. El límite del aparato en la zona de las ondas largas viene determinado por la sensibilidad del detector. En algunos aparatos se pone un detector complementario intercambiable (de ordinario, es una fotorresistencia) lo que permite utilizar este espectrofotómetro en la región del infrarrojo próximo (hasta 2,5 μ).

Calibración de los espectrofotómetros

Antes de hacer las mediciones es necesario comprobar la calibración del espectrofotómetro conforme a las longitudes de onda y la correspondencia de la absorción medida a su magnitud verdadera. Para el ajuste exacto del monocroma-

dor según las longitudes de onda se usan habitualmente las líneas estrechas de la lámpara de vapor de mercurio de longitudes de onda determinadas. La lámpara de vapor de

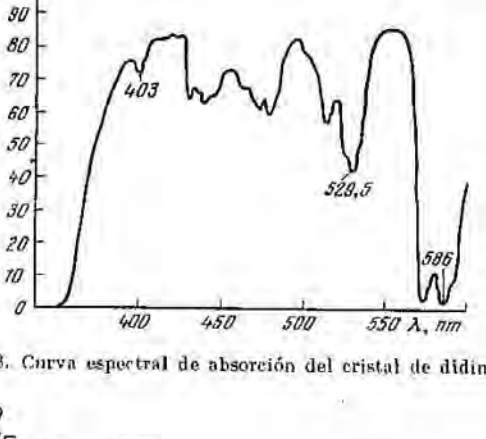


Fig. 3. Curva espectral de absorción del cristal de didimio

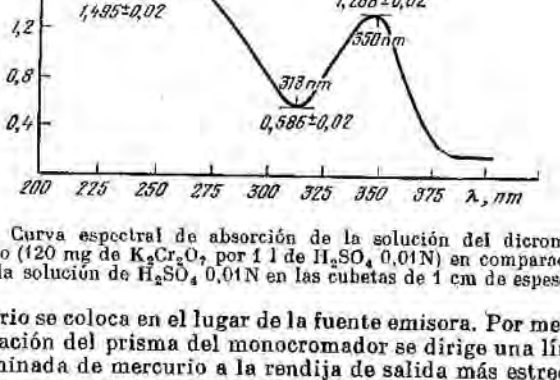


Fig. 4. Curva espectral de absorción de la solución del dicromato potásico (120 mg de $K_2Cr_2O_7$ por 1 l de H_2SO_4 0,01N) en comparación con la solución de H_2SO_4 0,01N en las cubetas de 1 cm de espesor

mercurio se coloca en el lugar de la fuente emisora. Por medio de rotación del prisma del monocromador se dirige una línea determinada de mercurio a la rendija de salida más estrecha del monocromador y en el contador de longitudes de onda

se marca la longitud de onda correspondiente. El ajuste se verifica por la correspondencia de la longitud de onda de otra cualquiera línea de mercurio a la indicación del contador de longitudes de onda.

La verificación cotidiana del ajuste correcto del monocromador se realiza habitualmente, tomando el espectro de una sustancia con picos agudos en longitudes de onda determinadas. Un ejemplo de tal espectro (cristal de didimio) se muestra en la fig. 3. Si los picos de calibración no corresponden a las longitudes de onda patrón, es necesario el ajuste del monocromador.

También es necesario controlar lo más frecuentemente posible la corrección del afinamiento del espectrofotómetro midiendo los valores de la densidad óptica por medio de la toma de las curvas de absorción de las muestras con magnitud de absorción exactamente conocida. Los patrones más adecuados son las soluciones del cromato potásico (tabla 5) y del dicromato potásico (fig. 4).

Tabla 5

Coeficientes molares de absorción del cromato potásico en KOH 0,05 M

Longitud de onda, nm	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$, $\frac{l}{mol \cdot cm}$	Longitud de onda, nm	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$, $\frac{l}{mol \cdot cm}$
254	2,57	313	0,19
265	3,16	334	0,985
280	3,29	366	4,416
289	2,09	405	1,33
293	0,93	436	0,31
303	0,50		

Técnicas del experimento

En la registración de los espectros de absorción se usan habitualmente dos cubetas: la cubeta de comparación, llena de solvente, y la cubeta de la muestra, llena de solución a investigar. La utilización de dos cubetas permite compensar la absorción del solvente y la de las cubetas, así como también las pérdidas de radiación por su reflexión en las superficies de separación entre los distintos medios ópticos. En la espectrofotometría de absorción se usan cubetas de distintas dimensiones: la longitud de la vía óptica de una cubeta varía desde unas fracciones de milímetro hasta

unos cuantos centímetros, y el volumen varía desde unas fracciones de mililitro hasta unas decenas de mililitros. Para el trabajo en la región ultravioleta las cubetas se fabrican de cuarzo. En la región visible se pueden utilizar cubetas de vidrio.

Trabajando con los gases, se usan cubetas con una gran longitud de la vía óptica provistas de llaves de vacío. Es necesario extraer el aire de la cubeta de comparación cuando se toma el espectro de una sustancia gaseosa.

Cuando se investiga el espectro de una sustancia sólida, ésta debe ser comprimida en forma de una tableta planoparalela con un relleno que no absorba en la región investigada. En el canal de comparación se pone una tableta consistente en relleno puro.

La mayor parte de los trabajos espectrofotométricos se realiza en soluciones. Al elegir un solvente, es necesario tener en cuenta algunas circunstancias: el solvente no debe absorber en la misma región que la sustancia investigada. Es deseable que el solvente no reaccione con la sustancia. Los solventes deben ser químicamente estables y bien purificados. Antes de usar el solvente debe ser comprobada su pureza espectral. Los solventes aromáticos no sirven para la región ultravioleta inferior a 300 nm; el tetracloruro de carbono absorbe la radiación a partir de 250 nm. Los solventes más transparentes para la región ultravioleta hasta 200 nm son el agua, los hidrocarburos saturados, el alcohol metílico y éter etílico. Los límites de ondas cortas (la longitud de onda inferior a la cual la transmitancia del solvente en una cubeta de 10 mm de espesor es menor de 20%, es decir, la absorbancia es mayor de 0,65) para los solventes más difundidos vienen dados en la tabla 6.

Hay que recordar que la posición y el carácter de la estructura de una banda de absorción dependen de la naturaleza del solvente.

Cambios pequeños de temperatura en el laboratorio no se reflejan en los espectros de absorción. En el estudio espectrofotométrico de la cinética y del equilibrio de algunos procesos químicos, así como en la investigación de las transiciones de conformación de las macromoléculas y de algunos otros procesos físico-químicos, las cubetas deben ser mantenidas cuidadosamente a una temperatura constante. A temperaturas elevadas en la superficie interna de las cubetas aparecen burbujas de aire que alteran la absorción óptica medida.

Tabla 6

Límites de ondas cortas de aplicación de algunos solventes

Solvente	Límite de ondas cortas, nm	Solvente	Límite de ondas cortas, nm
Ciclohexano	200	Metanol	200
Eter etílico	200	Alcohol isopropílico	210
Agua	190	Cloroformo	245
Isooctano	215	Tetracloruro de carbono	265
Etanol (96%)	205	Acetonitrilo	206

También es necesario tener en cuenta la evaporación del solvente que provoca una elevación de la concentración de la solución. La evaporación se puede disminuir, usando las cubetas con tapones esmerilados de teflón.

Errores del método de espectroscopia ultravioleta

El espectrofotómetro moderno es un instrumento con esquema electrónico complejo. La señal eléctrica que llega del detector y corresponde a la energía de la radiación luminosa incidente al detector se amplifica múltiplemente y se modifica en la parte radioelectrónica del instrumento. En el proceso de estas transformaciones de la señal, debido al carácter cuántico de las mismas, sobre el fondo de la señal aparece un ruido que es fijado en el registrador.

1. **Intervalo de medición.** La región óptima de medición de la absorción y de la transmitancia en los espectrofotómetros es aquella en la cual se observa la relación máxima entre la señal y el ruido. Para la mayoría de los aparatos estas regiones se hallan en el intervalo de 0,2 a 1,0 unidades de densidad óptica o en un intervalo de 65% a 10% de transmitancia, respectivamente.

Habitualmente la absorción se mide en la longitud de onda que corresponde al máximo de la banda, lo que permite asegurar una alta sensibilidad. Además, el uso del máximo de absorción está relacionado también con el hecho de que la medición en la rama del pico, donde la absorción varía mucho en función de la longitud de onda, conduce a grandes errores debido a la inexactitud del ajuste de la longitud de onda en el aparato. Habitualmente, es necesario normalizar

las mediciones ópticas cuantitativas y minimizar los errores de pesada, así como la influencia de las impurezas en la solución.

2. Influencia de la capacidad de resolución del espectrofotómetro sobre la exactitud de medición. Una de las características más importantes del espectrofotómetro es el ancho de la rendija de salida del monocromador en la

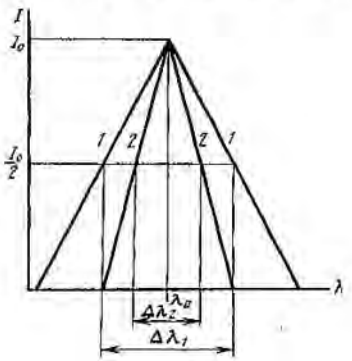


Fig. 5. Distribución de la intensidad de la luz después de pasar por la rendija de salida del monocromador en función de longitud de onda

longitud de onda dada. Este ancho determina la parte del espectro que es separada por el monocromador. La fig. 5 muestra la intensidad de la luz *I* después de pasar la rendija de salida del monocromador en función de la longitud de onda. La curva *1* representa la dependencia de la intensidad de la luz transmitida para una rendija dos veces más ancha, que la curva *2*. Se ve que, en el segundo caso, la banda de longitudes de ondas pasadas a través de la rendija es dos veces más estrecha.

Para caracterizar la capacidad de resolución se introduce el concepto de *ancho espectral de la rendija* (AER). El ancho espectral de la rendija se expresa en longitudes de onda o en unidades de frecuencia y se determina por $^1/_2$ del intervalo de longitudes de onda o frecuencias que deja pasar la rendija. La variación del AER en función de λ se da en la descripción de cada aparato; estos diagramas permiten determinar el AER para cualquier ancho de la

rendija a una longitud de onda dada. En los espectrofotómetros modernos la magnitud del AER para una rendija de 1 mm es igual a unas decenas o centenas de Å. Si la diferencia entre las longitudes de onda de dos rayos monocromáticos de una misma intensidad es igual al AER, estos rayos ya no pueden ser resueltos por el aparato.

Para evitar que la resolución sea inadecuada, en los resultados publicados acerca de los espectros de las sustancias, actualmente se recomienda, junto con la indicación del solvente, de la concentración de la solución y del espesor de la cubeta, precisar el AER del instrumento. Si el cambio

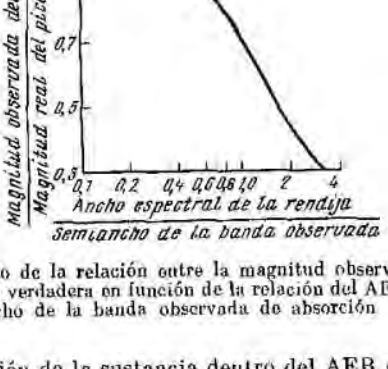


Fig. 6. Gráfico de la relación entre la magnitud observada del pico y su magnitud verdadera en función de la relación del AER al semiancho de la banda observada de absorción

de la absorción de la sustancia dentro del AER es pequeño, el error de su determinación es insignificante. En caso contrario surgen serios errores: los coeficientes de absorción, medidos en este caso, serán inferiores a los verdaderos en las regiones de los máximos de la curva y los superarán en las de los mínimos.

Al medir un pico de absorción determinado de una sustancia dada, es necesario seleccionar correctamente el AER. Para un pico de semiancho conocido, el AER debe ser igual o menor que 0,1 de su semiancho. Cuando los AER son grandes, se observan considerables desviaciones del valor medido del pico respecto a su valor verdadero (fig. 6). La fig. 6 muestra que cuando la relación entre la magnitud del AER

y el semiancho del pico es igual a 0,1, la relación de la magnitud a medir a su verdadero valor es igual a 0,995 (es decir, el error de medición del pico es del 0,5%). Una mayor disminución del AER ya no aporta ningún aumento a la exactitud de la medición del pico, sino, por el contrario, puede reducirla debido a la disminución de la intensidad de radiación que llega al detector. La disminución de la intensidad

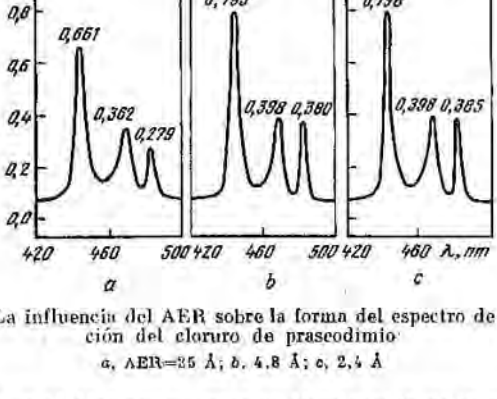


Fig. 7. La influencia del AER sobre la forma del espectro de la solución del cloruro de praseodimio
a, AER=25 Å; b, 4,8 Å; c, 2,4 Å

de la luz en el detector provoca la disminución de la relación entre la señal y el ruido, es decir, el espectro se registra con mayores ruidos.

Al trabajar con sustancias de espectro de absorción desconocido, es imprescindible utilizar diferentes AER hasta que el mayor estrechamiento de la rendija comience a cambiar considerablemente los valores de la densidad óptica medidos.

La influencia del AER sobre la forma de un espectro viene representada en la fig. 7. Se ve muy claramente el aumento del valor de absorción en los máximos de los picos al disminuir el AER.

3. Influencia de la velocidad de registro del espectro. El sistema de registro de cualquier espectrofotómetro tiene cierta inercia mecánica y por tanto no puede responder al instante al cambio rápido de la absorción de la muestra.

Los espectros con picos de absorción estrechos y agudos deben ser registrados a una velocidad más lenta. Si se observa esta regla, la intensidad y la posición en la escala de longitudes de onda de los máximos y los mínimos de absorción registrados estarán en concordancia con las verdaderas características del espectro de la sustancia investigada.

Si el espectro de la sustancia se registra a una velocidad dada de exploración, es necesario verificarlo. Con este fin se obtiene un espectro idéntico a menor velocidad. En la práctica, frecuentemente, se elige una velocidad de exploración igual al AER calculado, dividido por la constante de tiempo de la pluma del registrador. Por ejemplo, si el AER es igual a 50 Å y la constante de tiempo de la pluma es de 2 s, la velocidad necesaria de exploración es de 25 Å/s o menor.

4. **Influencia de los rayos de luz accidentales.** En cualquier espectrofotómetro la radiación monocromática que llega al detector se mezcla con rayos de luz accidentales de longitudes de onda completamente distintas. Es la luz que llega a través de rendijas del cuerpo del aparato, la luz dispersa por las partículas de polvo que se han depositado en distintas partes del monocromador, etc. Para separar más completamente la radiación monocromática de la accidental se usan los monocromadores dobles.

En los aparatos modernos la energía de radiación accidental constituye 0,3—0,5% de energía de la irradiación fundamental y se manifiesta sólo cerca del límite inferior ultravioleta y del límite superior infrarrojo de los espectrofotómetros. La intensidad de los rayos accidentales de luz puede medirse con ayuda de un filtro que detiene los rayos de longitud de onda característica para la región a investigar y deja pasar todos los demás. Como tal filtro puede usarse para la región de ondas cortas del instrumento una capa de solución de KOH 0,05 *M* de 10 mm de espesor y para la región infrarroja final se utiliza una película de poliestireno de 0,2 mm de espesor.

La mayoría de las sustancias absorben mucho cerca de 200 nm, pero son transparentes para la luz accidental. Por eso en la región de ondas cortas aparecen máximos falsos debidos a la transmitancia y al registro de la luz accidental. A una λ dada el error provocado por tales radiaciones aumenta con el incremento de la absorción del solvente. Por ejemplo, si la radiación accidental constituye

el 0,5% de la radiación total y la transmitancia de los rayos luminosos a través del solvente es igual al 10%, resulta que la magnitud del error es ya igual al 5%.

Habitualmente, si una sustancia absorbe menos la radiación accidental que la radiación que se investiga, la transmitancia observada será mayor y la absorbancia será menor que las magnitudes verdaderas. El error crece al aumentar la absorción de la muestra. Para disminuir los errores es necesario trabajar con absorbancias pequeñas, por ejemplo, usar la cubeta de menor longitud de vía óptica o el solvente de menor absorbancia.

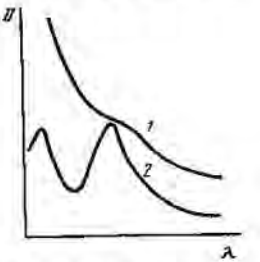


Fig. 8. Curvas espectrales, obtenidas por el método ordinario (*1*) y por el de la esfera integrante (*2*), de la solución diluida de la leche

También es necesario introducir una corrección teniendo en cuenta la luz accidental. Para determinarla hay que medir la cantidad efectiva de luz accidental que viene de la cubeta de la muestra y de la cubeta de comparación. Ya que la cubeta de la muestra puede absorber la luz accidental y la cubeta de comparación, la radiación que se investiga, la corrección a la luz accidental puede ser mayor o menor que en ausencia de las cubetas dadas. La cubeta de la muestra y la cubeta de comparación se colocan en sus posiciones y, además, en el canal de la muestra se introduce un filtro para medir la intensidad de la luz accidental. La transmitancia obtenida es precisamente la parte efectiva de la luz accidental. Esta magnitud debe restarse a la transmitancia observada de la muestra para obtener la magnitud verdadera.

5. Dispersión de la luz y fluorescencia de la muestra. La dispersión de la luz por las moléculas de la sustancia disuelta puede causar grandes errores en la medición de la absorbancia. La dispersión es proporcional al tamaño de las partículas y por tanto se manifiesta, cuando se estudian los espectros de macromoléculas en solución y los espectros de suspensiones. La intensidad de dispersión varía en función de la longitud de onda como $1/\lambda^4$ y por eso se hace sentir sobre todo en la región de longitudes de onda cortas. Un espectro típico de una sustancia con alto grado de dispersión

y el mismo espectro al restar la luz dispersa se muestra en la fig. 8.

Es posible excluir la dispersión de la luz por diferentes métodos.

1. Método de los vidrios opacos. En el canal de comparación y en el canal de la muestra se colocan sendos vidrios opacos que dispersan la luz con mucha mayor fuerza que la solución a investigar, por eso el aporte de la dispersión por la solución es insignificante. El defecto principal de este método es la disminución de la sensibilidad del espectrofotómetro a causa de grandes pérdidas de luz.

2. Método de los aditamentos integradores. La cubeta que dispersa la luz se coloca dentro de una esfera que acumula toda la luz dispersa y la dirige al detector.

3. Método del acercamiento máximo al detector de las cubetas que dispersan la luz. Este método permite registrar la mayor parte de la luz dispersa.

Al exponer la muestra a la radiación de la luz ultravioleta, puede ocurrir la fluorescencia de las moléculas; esta fluorescencia produce una luz de mayor longitud de onda, la cual puede llegar al detector y causar errores. La existencia de la fluorescencia de una sustancia puede ser comprobada en un fluorímetro. Para disminuir la cantidad de radiación de fluorescencia de la muestra se puede colocar un filtro que absorba la radiación en cuestión o alejar la cubeta a la máxima distancia posible del detector.

Los errores del método espectrofotométrico, considerados anteriormente, están relacionados fundamentalmente con el funcionamiento del aparato. Naturalmente que no son menos importantes los errores, relacionados con el trabajo del propio investigador (la exactitud en la preparación de las soluciones de partida, el método de llenar las cubetas) y con las condiciones del desarrollo de una reacción química concreta (descomposición de los reactivos, interacciones intermoleculares, etc.). Al realizar las mediciones fotométricas, todas estas circunstancias deben también ser tomadas en consideración.

Ejemplos de aplicación de la espectrofotometría

Anteriormente fueron citadas algunas formas de aplicación de la espectroscopia ultravioleta en la química. Más adelante se examina más detalladamente la aplicación de la

espectrofotometría para el análisis cuantitativo en la cinética química y para la determinación de las constantes de ionización de los ácidos y las bases y de las constantes de formación de complejos.

1. Análisis cuantitativo

La aplicación de la espectrofotometría en el análisis cuantitativo está basada en la ley de Bouguer—Lambert—Beer para la absorción de la luz monocromática:

$$D = \varepsilon c l \qquad (I.4)$$

donde D es la absorbancia (densidad óptica) de la sustancia dada; l es la longitud de la vía óptica; c es la concentración de la sustancia en la solución; ε es el coeficiente de absorción (extinción). Utilizando la transmitancia, esta ley puede ser expresada como:

$$2 - \log T = \varepsilon c l$$

Si c se expresa en moles por litro y l en centímetros, entonces el coeficiente de absorción (extinción) se denomina *coeficiente molar de extinción* (o coeficiente molar de absorción) ε y su dimensión es l/mol·cm. Si no se conoce el peso molecular de la sustancia, se usa el coeficiente $\varepsilon_{1\%}^{1\,cm}$ que corresponde a la absorbancia de una capa de 1 cm de espesor de una solución al 1% de sustancia dada. Basándose en el valor de absorbancia de una solución con concentración determinada que se halla en una cubeta con la vía óptica determinada en la longitud de onda elegida, es posible calcular el ε de la sustancia dada con ayuda de la ecuación siguiente:

$$\varepsilon = \frac{D}{lc}$$

Y, al contrario, con un ε conocido y la absorbancia de la solución medida es posible calcular la concentración de la sustancia dada en la solución. Es posible obtener las magnitudes verdaderas de ε y c, basándose en los datos espectrofotométricos, en caso de que de todos los componentes, presentes en la solución, sólo la sustancia a investigar absorbe en la longitud de onda en la que se realiza la medición. En la práctica esta condición no siempre se cumple. Por

ejemplo, los productos de la disociación de las sustancias dadas poseen muy raramente picos de absorción separados, sin superposición.

Al realizar el análisis cuantitativo de la sustancia, se obtiene primeramente su espectro de absorción, y luego, con ayuda de éste, se eligen las bandas de absorción convenientes para realizar el análisis. Luego se prepara una serie de soluciones patrón de concentraciones diferentes de la sustancia y se obtiene el gráfico de la absorbancia en función de la concentración para las longitudes de onda elegidas. Utilizando estas curvas de calibración, se puede determinar fácilmente la concentración de la sustancia en la solución a investigar. El trazado de tales curvas permite también verificar el cumplimiento de la ley de Bouguer—Lambert—Beer para la sustancia a analizar. La curva de calibración puede usarse para determinar concentraciones desconocidas, incluso cuando la curva se desvía de la dependencia lineal, o cuando la recta no pasa por el origen de coordenadas. Además, los valores de ε, calculados a partir de una absorbancia determinada, dependen del ajuste del aparato. La aplicación de las curvas de calibración reduce al mínimo los errores introducidos por el instrumento.

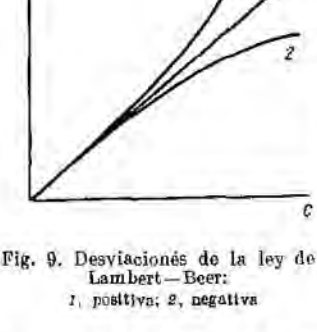


Fig. 9. Desviaciones de la ley de Lambert—Beer:
1, positiva; 2, negativa

De la ecuación (I.4) es evidente que existe una dependencia directamente proporcional entre la absorbancia de la solución y su concentración. En la práctica se observan frecuentemente desviaciones de la dependencia rectilínea, las cuales pueden ser tanto negativas como positivas (fig. 9).

Existen muchas causas de desviaciones de la ley de Bouguer—Lambert—Beer. Al variar la concentración de la sustancia en la solución, varía la fuerza de interacción de las partículas (agregación y desagregación, procesos de polimerización). Las sustancias con propiedades ácido-básicas hacen variar el pH de la solución; en este caso es posible bien la

formación de complejos diferentes que tienen distintos espectros de absorción, o bien la variación del grado de disociación de la sustancia dada, mientras que, frecuentemente, los iones y las moléculas neutras poseen espectros de absorción muy diferentes. El espectro de la sustancia absorbente puede variar a consecuencia de la acumulación en la solución de algunas sustancias que, aunque no absorben, son químicamente activas.

Las desviaciones de la ley de Bouguer—Lambert—Beer también pueden ser debidas al carácter insuficientemente

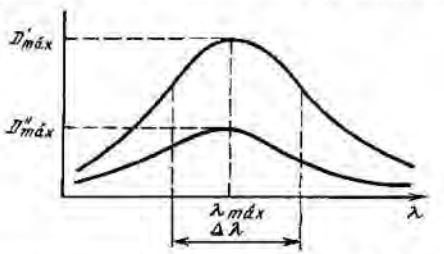


Fig. 10. Curvas de absorción de una sustancia a distintas concentraciones

monocromático del haz luminoso en el instrumento, a la fluorescencia de la muestra, o a la dispersión de la luz en la solución. El carácter insuficientemente monocromático del haz luminoso hace disminuir la magnitud de la absorbancia, particularmente, cuando las concentraciones del absorbente son altas. El cambio de la pendiente de los picos de absorción al aumentar la concentración del absorbente, explica este efecto (fig. 10). Efectivamente, a $\lambda_{máx}$ la absorbancia debe ser $D_{máx}$. Habitualmente el aparato no registra $D_{máx}$, sino una magnitud menor, D_{med}. Esto se debe al hecho de que la luz se absorbe no en la longitud de $\lambda_{máx}$ exactamente, sino en un intervalo finito de longitudes de onda $\Delta\lambda$ que el monocromador deja pasar. De la fig. 10 se ve que la pendiente de las curvas de absorción depende de la concentración. A concentraciones altas la diferencia $D_{máx} - D_{med}$ crece, y por eso deben observarse desviaciones negativas de la dependencia rectilínea entre la absorbancia y la concentración.

Las infracciones de la ley de Bouguer—Lambert—Beer, como resultado del trabajo incorrecto del aparato, pueden

ser determinados con ayuda de mediciones de la absorbancia de la solución dada en cubetas de distinta longitud. Si la relación entre las absorbancias es igual a la relación entre las correspondientes longitudes de las vías ópticas en las cubetas, hay que buscar la explicación de las desviaciones de la ley de Bouguer—Lambert—Beer en los procesos que ocurren en la solución. Si tal igualdad no se observa, es necesario ajustar el instrumento, ya que los errores son provocados por la regulación incorrecta de las escalas de absorción del espectrofotómetro usadas. Si el aparato no funciona correctamente, las curvas registradas en él no pueden usarse para mediciones en otro espectrofotómetro ni tampoco en este mismo después de pasado algún tiempo.

El análisis de mezclas multicomponentes es más complicado, ya que la densidad óptica total se compone de la absorbancia de distintos componentes. El problema se simplifica, cuando para el análisis es posible seleccionar longitudes de onda, en las cuales absorbe un solo componente. Si es necesario medir la concentración de un solo componente de la mezcla, en una serie de casos es posible eliminar de la mezcla la sustancia que interfiere o bien separar la sustancia a investigar. Otro método consiste en la destrucción de la sustancia que nos interesa en la mezcla a investigar y la obtención de su espectro por medio de registración del espectro diferencial de esta mezcla. Si no es posible realizar las simplificaciones descritas y las sustancias componentes de la mezcla son conocidas, son posibles otros dos métodos.

1. Si no existe interacción química entre los componentes la absorbancia de la mezcla es la suma aritmética de las absorbancias de los componentes individuales. En este caso, según la ley de Bouguer—Lambert—Beer, podemos escribir:

$$D_{\lambda_1} = (\varepsilon_{\lambda_1, X} c_X + \varepsilon_{\lambda_1, Y} c_Y + \varepsilon_{\lambda_1, Z} c_Z + \ldots)\, l$$

donde $\varepsilon_{\lambda_1, Y}$, $\varepsilon_{\lambda_1, Y}$ son los coeficientes de extinción (absorción) de las sustancias X e Y en la longitud de onda λ_1; c_X y c_Y son las concentraciones de los componentes X, Y en la mezcla; D_{λ_1} es la absorbancia total de la mezcla a λ_1; l es la longitud de la vía óptica de la cubeta.

Se escriben expresiones análogas para n otras λ_i y el sistema de ecuaciones obtenido se resuelve con respecto a n concentraciones buscadas.

2. Se preparan mezclas artificiales y se varían sus concentraciones hasta obtener un espectro similar al espectro de la mezcla que se investiga.

Para resolver el problema con los métodos considerados se utilizan habitualmente computadoras. En la bibliografía citada se puede encontrar ejemplos numerosos del análisis cuantitativo de diferentes mezclas.

2. Estudio de la cinética de las reacciones químicas

La obtención de datos sobre la cinética de reacciones químicas por el método espectrofotométrico, como regla, se basa en la diferencia entre la absorbancia de las sustancias iniciales y la absorbancia de los productos. Si el análisis cuantitativo es realizable, entonces, generalmente, con ayuda de las curvas de calibración pueden obtenerse las curvas cinéticas del cambio de las concentraciones de las sustancias a investigar en función del tiempo. Al tratar estas curvas valiéndose de los métodos usuales, se puede determinar la constante de velocidad de la reacción. En la fig. 11 se pone a título de ejemplo la parte inicial de la curva cinética de variación de la densidad óptica del bromo ($\lambda = 415$ nm), mezclado con tricloruro de etileno en tetracloruro de carbono. En la misma figura se muestra la curva de calibración para determinar la concentración de bromo. La curva de calibración permite obtener la curva cinética de la variación de la concentración de bromo. Al tratar esta curva de acuerdo con las ecuaciones integrales para la constante de velocidad de diferentes órdenes, podemos ver que la velocidad de bromación del tricloruro de etileno (W) responde a la ecuación

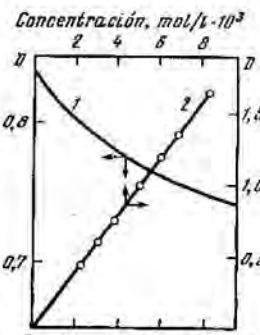


Fig. 11. Variación de la densidad óptica del bromo en el curso de su reacción de adición con el tricloruro de etileno a 20° C (*1*) y la densidad óptica del bromo ($\lambda = 415$ nm) en función de la concentración a 20° C (*2*)

$$W = k_3[Br_2]^2[C_2HCl_3]$$

En muchos casos para encontrar las características cinéticas de la reacción no es necesario hacer las curvas de variación de la concentración en función del tiempo, sino que puede utilizarse la relación de la densidad óptica con la velocidad de reacción. Supongamos que se desarrolla una reacción bimolecular:

$$A + B \rightarrow C + D$$

La absorbancia observada D en cualquier momento de tiempo es la suma de las absorbancias de las sustancias iniciales y las absorbancias de los productos de la reacción:

$$D = D_A + D_B + D_C + D_D = (\varepsilon_A c_A + \varepsilon_B c_B + \varepsilon_C c_C + \varepsilon_D c_D)\, l$$

donde l es el espesor de la cubeta; c es la concentración de los componentes. En el momento inicial, cuando $t = 0$,

$$D = D_0 = (\varepsilon_A c_A^0 + \varepsilon_B c_B^0)\, l \qquad (I.5)$$

Dentro de un tiempo t después del comienzo de la reacción

$$D = D_t = [\varepsilon_A (c_A^0 - x) + \varepsilon_B (c_B^0 - x) + \varepsilon_C x + \varepsilon_D x]\, l \qquad (I.6)$$

donde x es la variación de las concentraciones de las sustancias de partida.

De la ecuación (I.6) es evidente que

$$\frac{dD_t}{dt} = -\alpha \frac{dx}{dt}$$

donde α es una constante.

Así, la variación de la densidad óptica en el curso de un proceso químico está relacionada unívocamente con la velocidad de reacción. Esta circunstancia se utiliza frecuentemente para obtener las características cinéticas de la reacción.

3. Determinación de las constantes de ionización de los ácidos y las bases

El método espectrofotométrico permite determinar con gran exactitud las constantes de disociación de los ácidos y las bases en soluciones muy diluidas. Su sensibilidad supera en varios órdenes la del método potenciométrico. Los espectros de absorción de los ácidos y las bases orgánicos dependen del pH del medio, mientras que los iones y las moléculas neutras habitualmente poseen espectros de absor-

ción diferentes. Por eso el método espectrofotométrico de determinación de las constantes de disociación se reduce a la medición de la relación entre las concentraciones de iones y moléculas neutras del compuesto a investigar en una serie de soluciones con distintos pH, exactamente conocidos. La determinación se hace a una longitud de onda, a la cual se observa la mayor diferencia entre los valores de los coeficientes molares de absorción de un ion y una molécula neutra, en tanto que la variación de la densidad óptica de ambas soluciones en función de la longitud de onda es insignificante.

La disociación del ácido HA en agua se expresa mediante la ecuación:

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

En soluciones diluidas la constante de disociación K_c puede expresarse como:

$$K_c = c_{H_3O^+} c_{A^-} / c_{HA} \qquad (I.7)$$

Tomando el logaritmo negativo de ambos miembros de la ecuación (I.7), obtenemos:

$$-\log K_c = -\log c_{H_3O^+} - \log \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$$

o sea

$$pK_c = pH + \log \frac{c_{HA}}{c_{A^-}}$$

En un medio fuertemente ácido el espectro del ácido representa la absorbancia de la molécula neutra HA (D_{HA}), y en una solución alcalina (pH $\gg$ 7) este espectro representa la absorbancia del anión A^- (D_{A^-}). A los valores del pH intermedios, A^- y AH están en equilibrio y la D observada es la suma de las absorbancias de estos componentes. Si la ley de Bouger—Lambert—Beer se cumple, para la absorbancia de los iones A^- y las moléculas neutras HA, en lugar de $\frac{c_{HA}}{c_{A^-}}$ puede escribirse la relación $\frac{D - D_{A^-}}{D_{HA} - D}$. Definitivamente obtenemos:

$$pK_c = pH + \log \frac{D - D_{A^-}}{D_{HA} - D}$$

Análogamente, para determinar el pK_c de los grupos básicos tenemos:

$$H_2O + B \rightleftarrows HB^+ + OH^-$$

$$pK_c = pH + \log \frac{D_B - D}{D - D_{HB^+}}$$

La determinación del pK_c se realiza a varios pH cercanos al pK_c y se toma el valor medio.

Como ejemplo puede examinarse más detalladamente la determinación del pK_c de la nitroanilina. La determinación del pK_c se realiza en las cubetas de un centímetro de espesor a 270 nm y a la concentración constante de nitroanilina en la solución de 10^{-4} M. Una solución 10^{-3} M de nitroanilina previamente preparada, es diluida 10 veces con soluciones de HCl, cuyas concentraciones y pH se dan en la tabla 7. La densidad óptica de la solución de las moléculas neutras (pH = 4,7) es $D_B = 0{,}138$, la densidad óptica de la solución del catión HB^+ (pH = 1,68) es $D_{HB^+} = 0{,}693$.

Tabla 7

Determinación del pH de la nitroanilina

Concentración de HCl	pH	D	$D_{HB^+} - D$	$D - D_B$	$\log \frac{D - D_B}{D_{HB^+}}$	pK_c
0,0235	1,67	0,233	0,460	0,095	−0,68	0,99
0,0373	1,47	0,276	0,407	0,138	−0,48	0,99
0,0607	1,26	0,335	0,358	0,197	−0,26	1,00
0,0969	1,06	0,400	0,293	0,269	−0,05	1,01
0,1485	0,87	0,462	0,231	0,324	+0,15	1,02
0,2340	0,67	0,552	0,171	0,384	+0,35	1,02
0,3730	0,47	0,570	0,123	0,432	+0,55	1,02

De donde el valor medio del pK_c es igual a $1{,}01 \pm 0{,}02$.

Si dos formas de un compuesto químico están en equilibrio a una temperatura y concentración constantes, entonces las curvas de densidad óptica de todas estas mezclas se intersecan a una sola y determinada longitud de onda que es el *punto isobéstico* característico. La identificación de este punto es la prueba experimental de la existencia de dos formas de equilibrio del compuesto investigado. En el punto isobéstico ambas formas tienen coeficientes de absorción (extinción) iguales. Por eso, para determinar la concentración total del compuesto en ambas formas, es racional usar las mediciones de absorbancia en el punto isobéstico.

4. Determinación de las constantes de equilibrio de la formación de complejos

El método espectrofotométrico se usa ampliamente no sólo para la determinación de las constantes de ionización de los ácidos y las bases, sino que también puede utilizarse para encontrar las constantes de equilibrio de los procesos de formación de distintos complejos.

A continuación, en el ejemplo de la interacción del yodo con el ciclohexeno en hexano se examina la aplicación de la espectroscopia ultravioleta para la determinación de la constante de equilibrio de la reacción de formación de complejos de tipo donador-aceptor. En la fig. 12 se dan los espectros ultravioletas de las soluciones de yodo y de ciclohexeno en hexano y el espectro de su mezcla. La absorción en la región de 300 nm está relacionada con la formación de un complejo con transporte de carga:

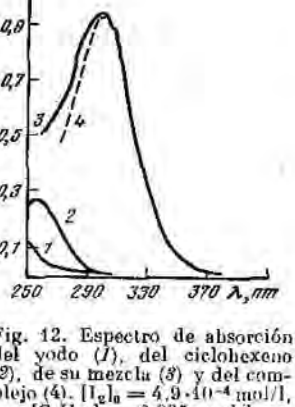


Fig. 12. Espectro de absorción del yodo (*1*), del ciclohexeno (*2*), de su mezcla (*3*) y del complejo (*4*). $[I_2]_0 = 4{,}9 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $[C_6H_{10}]_0 = 0{,}335$ mol/l

$$I_2 + C_6H_{10} \rightleftarrows I_2 \cdot C_6H_{10}$$

Para la constante de equilibrio de la reacción puede escribirse

$$K_{eq} = \frac{[I_2 \cdot C_6H_{10}]}{[I_2][C_6H_{10}]}$$

Designemos $[I_2 \cdot C_6H_{10}] = \pi$.

Si $[I_2]_0$ y $[C_6H_{10}]_0$ son las concentraciones iniciales de las sustancias de partida, entonces

$$K_{eq} = \frac{\pi}{([I_2]_0 - \pi)([C_6H_{10}]_0 - \pi)} \qquad (1.8)$$

Si $[C_6H_{10}]_0 \gg [I_2]_0$, resulta que $\pi \ll [C_6H_{10}]_0$.

En el caso elemental, cuando a la longitud de onda utilizada absorbe solamente el complejo,

$$D = \varepsilon l \pi \qquad (I.9)$$

Combinando las ecuaciones (I.8) y (I.9), obtenemos

$$\frac{[I_2]_0 l}{D} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{K_{eq}\varepsilon} \cdot \frac{1}{[C_6H_{10}]_0}$$

De esta expresión es evidente que la variación de $\frac{[I_2]_0 l}{D}$ en función de $\frac{1}{[C_6H_{10}]_0}$ es una línea recta. Su pendiente

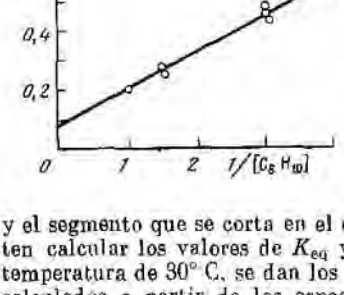


Fig. 13. Gráfico para determinar la constante de equilibrio (K_{eq}) y el coeficiente de absorción (extinción) para el complejo $I_2 \cdot C_6H_{10}$

y el segmento que se corta en el eje de las ordenadas permiten calcular los valores de K_{eq} y ε. En la tabla 8, para la temperatura de 30° C, se dan los valores de $[C_6H_{10}]_0$ y $[I_2]_0$, calculados a partir de los espectros análogos a los de la fig. 12, y la densidad óptica del complejo $D = D_n - D_0$, donde D_n es la indicación del instrumento; D_0 es la suma de las densidades ópticas de la solución de yodo y de ciclohexeno en hexano. En la fig. 13 se inserta el gráfico correspondiente, el cual permite hallar K_{eq} y ε. K_{eq} es igual a 0,49 l/mol, $\varepsilon = 14\,000$ l/mol·cm.

Las mediciones espectrofotométricas a diferentes temperaturas permiten calcular ciertas características termodinámicas de los complejos, como la variación de la entalpía ΔH, de la entropía ΔS y de la energía libre ΔG.

Los ejemplos citados anteriormente no agotan las vías múltiples y variadas de empleo de la espectrofotometría ultravioleta y visible en la química y en la cinética química. En la literatura correspondiente es posible encontrar una serie de otros ejemplos.

Tabla 8

Datos para la determinación de K_{eq} y ε del complejo $[I_2 \cdot C_6H_{10}]$ ($l = 1$ cm; a 30° C)

$[C_6H_{10}]_0$, mol/l	$[I_2]_0 \cdot 10^{-4}$, mol/l	D
0,67	2,94	0,93
1,00	2,94	1,33
0,33	2,94	0,55

Bibliografía

Básica

1. **Brand J. C., Eglinton G.** Oldbourne Chemistry Series. Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry. London, 1965.
2. **Булатов М. П., Калинкин И. П.** Практическое руководство по фотометрическим и колориметрическим методам. Изд-во «Химия», М., 1968. (**Bulátov M. I., Kalinkin I. P.** Manual práctico de los métodos fotométricos y colorimétricos. Editorial «Jimia», Moscú, 1968; en ruso).
3. **Gillem A. E., Stern E. S.** An Introduction to Electronic Absorption in Organic Chemistry. London, 1955.
4. **Weissberger A.** Technique of Organic Chemistry. Vol. 1, pt 3. N. Y., 1957.
5. **Пешкова В. М., Громова М. И.** Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. Изд-во МГУ, 1965. (**Peshkova V. M., Grómova M. I.** Manual práctico de espectrofotometría y colorimetría. Editorial de la Universidad Lomonósov de Moscú, 1965; en ruso).
6. **Rao C. N. R.** Ultra-Violet and Visible Spectroscopy Chemical Applications. London, 1961.

Complementaria

1. **Бабко А. К., Пилипенко А. Т.** Колориметрический анализ. Госхимиздат, М., 1951. (**Babko A. K., Pilipenko A. T.** Análisis colorimétrico. Gosjimizdat, Moscú, 1951; en ruso).
2. **Шишловский А. А.** Прикладная физическая оптика. Госхимиздат, М., 1961. (**Shishlovski A. A.** Optica física aplicada. Gosjimizdat, Moscú, 1961; en ruso).
3. **Ewing G. W.** Instrumental Methods of Chemical Analisis. N. Y., McGrow Hill, 1960.
4. **Brode W. R.** Chemical Spectroscopy. N. Y., 1943.
5. **Körtum G.** Kolorimetrie, Photometrie und Spectromotrie. Berlin, 1962.
6. **Lang L.** Adsorption spectra. Academy of Science Press Budapest, 1959.
7. **Hershensen H.** UV and Visible Absorption Spectra. Academic Press, N. Y., 1961.

Capítulo II

Espectrometría infrarroja

Los espectros infrarrojos de las moléculas son el resultado de las transiciones energéticas dentro de los niveles rotatorios y vibratorios del estado electrónico fundamental de la molécula. Puesto que la magnitud absoluta de la diferencia de energías entre dos niveles rotatorios es pequeña, los espectros correspondientes a estas transiciones se observan en la región infrarroja lejana (10—100 cm). La energía de tal transición es igual aproximadamente a 1 kcal/mol. Los espectros en la región infrarroja (100—400 cm) son, en general, resultado de las transiciones entre los niveles vibratorios que corresponden a las energías de 0,3—12 kcal/mol aproximadamente.

Al trabajar con aparatos prismáticos, los cuales tienen un poder resolutivo relativamente pequeño, cada transición vibratoria se obtiene en forma de una banda más o menos ancha con un máximo.

Si se considera la aparición de las bandas de absorción como resultado de las vibraciones en una molécula con enlaces covalentes, se pueden obtener ciertas correlaciones importantes. Las vibraciones a lo largo del enlace que une dos átomos pueden describirse a grandes rasgos con ayuda de la ley de Hooke. Esta ley permite calcular la frecuencia de las vibraciones de dos partículas de masas M_1 y M_2, enlazadas por un resorte

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{K}{\mu}\right)^{1/2} \qquad \text{(II.1)}$$

Aquí ν es la frecuencia de la vibración de valencia, c es la velocidad de la luz, K es la constante de fuerza del en-

lace, din/cm; μ es la masa reducida del sistema $\left(\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}\right)$. Esta ecuación representa la ecuación de la frecuencia del oscilador armónico. La magnitud K crece al aumentar el múltiplo de enlace.

Con ayuda de esta ecuación se puede calcular aproximadamente la frecuencia de vibración de la onda luminosa, absorbida por un enlace, y evaluar el curso de variación de dicha frecuencia al variar la masa de los átomos que forman este enlace. La descripción clásica del enlace con ayuda del modelo del oscilador es suficiente para aproximaciones burdas.

Es conocido que la energía que se manifiesta en las vibraciones de nivel molecular está cuantificada. Por eso, estrictamente hablando, debe utilizarse la expresión mecanocuántica para la energía del oscilador armónico simple:

$$E_i = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

donde E_i es la energía de la vibración con frecuencia ν; h es la constante de Planck; v es el número cuántico vibratorio que toma uno de los valores 0, 1, 2, 3... . La energía de la vibración, cuando v es igual a 0, es conocida como energía cero. La molécula, subordinada a este modelo, cambia su estado energético en un solo cuanto, $h\nu$, es decir, $\Delta\nu = \pm 1$.

Las moléculas reales, sin embargo, son osciladores inarmónicos, cuya frecuencia de vibración depende de la amplitud. Además, en la molécula real son posibles las transiciones vibratorias con números cuánticos diferentes de 1. Tales transiciones hacen aparecer en los espectros las bandas complementarias de absorción, conocidas como *sobretonos*.

Toda molécula diatómica posee cierta distribución de la carga eléctrica a lo largo del enlace que une los centros de dichos átomos. La distribución de la carga eléctrica varía debido a la variación oscilante de dicha molécula. Conforme a la teoría electromagnética de la luz las vibraciones de la molécula conducen a una absorción, si ocurre un cambio de su momento dipolar. Si a la vibración oscilante varía la distribución de la carga eléctrica y la molécula actúa como un dipolo vibratorio, entonces tales vibraciones son activas en el espectro infrarrojo. La intensidad de las bandas infra-

rrojas de absorción se determina por estas variaciones y, de acuerdo con los cálculos teóricos, es directamente proporcional al cuadrado de la primera derivada del momento dipolar respecto a la distancia internuclear.

Una molécula compleja es un conjunto de osciladores interactuantes. Cuanto más átomos tiene la molécula tanto más complicada es la redistribución de la energía por los enlaces incorporados a las vibraciones. El espectro resultante de la molécula puede dar una información exacta sobre la estructura sólo para los casos simples. La interpretación exacta de los espectros de las moléculas complejas exige el análisis trabajoso de las vibraciones. Los espectros infrarrojos de tales moléculas se interpretan muy a menudo por medio de comparación empírica de sus espectros con los espectros de los compuestos simples. Pero en la actualidad los investigadores tienen a su disposición relaciones semicuantitativas muy sustanciales.

Al comparar un gran número de espectros de moléculas diferentes, se ha descubierto que las bandas vibratorias de ciertos grupos de átomos poseen frecuencias iguales o cercanas independientemente de los grupos vecinos. Tales bandas de absorción se denominan bandas *características*. La energía de vibración característica está concentrada en general en cierto enlace de modo que el enlace covalente $X—Y$ en una molécula puede ser considerado aproximadamente como una molécula diatómica. Y la frecuencia ν de la molécula puede calcularse aproximadamente de acuerdo con la ecuación (II.1), sin considerar que la constante de fuerza K, la distancia internuclear y las masas de los átomos están mutuamente relacionados.

Las frecuencias de las bandas de absorción de las vibraciones de valencia $X—H$ poseen los valores más altos, ya que sus constantes de fuerza se distinguen poco de las de otros enlaces, y las masas reducidas son mucho menores gracias a la masa pequeña del átomo ligero de hidrógeno. La sustitución del hidrógeno por el deuterio conduce a la variación de la masa reducida lo que desplaza el espectro hacia las frecuencias bajas. Las vibraciones de valencia de los enlaces dobles tienen la constante de fuerza aproximadamente dos veces mayor que las vibraciones de valencia de los enlaces simples, y sus frecuencias características están desplazadas hacia las frecuencias altas. Conjuntos de las vibraciones características se reúnen en tablas.

Las vibraciones de enlaces en la molécula se subdividen en varios tipos.

Los principales tipos de vibraciones se subdividen en las vibraciones de valencia y las vibraciones de deformación. *Las vibraciones de valencia* exigen para su excitación una energía relativamente grande y aparecen en una región de frecuencias relativamente altas. *Las vibraciones de deformación*, es decir, las vibraciones que producen unas variaciones de los ángulos entre los enlaces exigen gastos menores de energía y por tanto aparecen en una región de frecuencias menores. Así, por ejemplo, las vibraciones de valencia de los enlaces C—H aparecen en la región de 2800—3000 cm^{-1}, y las vibraciones de deformación en la región de 1700—650 cm^{-1}. Las regiones de vibración de unos enlaces pueden superponerse sobre las regiones de vibración de otros enlaces.

Las vibraciones de valencia se subdividen en las vibraciones simétricas y asimétricas, y las vibraciones de deformación se subdividen en las vibraciones de torción, pendulares, planares, etc.

Construcción del espectrómetro

El espectrómetro es el analizador armónico que descompone la radiación continua en componentes monocromáticos. En los modelos modernos de los espectrómetros infrarrojos es muy aplicado el monocromador prismático de Littrow y el sistema óptico de doble rayo que hace posible la aplicación de amplificadores de corriente alterna para el registro de los espectros infrarrojos. El esquema simplificado de un espectrómetro infrarrojo de este tipo se representa en la fig. 14. El espectrómetro tiene una fuente de luz, un monocromador, un receptor de radiación y un sistema de registración de los espectros. La imagen de la fuente de irradiación continua se proyecta sobre la rendija de entrada *5* del monocromador con ayuda de los espejos esféricos *2* y el espejo plano *3*. El espejo modulador giratorio *4* ilumina alternativamente la rendija de salida con los haces de rayos que pasan a través de la cubeta con la muestra K_1 y la cubeta de referencia K_2. La rendija de entrada *5* está situada en el plano focal del espejo colimador parabólico que transforma el haz convergente de rayos en un haz de rayos paralelos y lo dirige a través del prisma *7* al espejo plano giratorio *8* (espejo de Littrow). Los rayos reflejados por el espejo, pasan a través

del prisma y del colimador por segunda vez y en el plano focal del espejo parabólico *6* producen la imagen de la rendija de entrada que coincide con la rendija de salida *10*. La imagen de la rendija de entrada se enfoca sobre la abertura de entrada del receptor *13* con ayuda del espejo plano *11* y el espejo esférico *12*. Como receptores se usan habitualmente los bolómetros o termoelementos.

Si la absorción de la luz que pasa a través de las rendijas *14* y *15* es igual en ambos canales del sistema de doble rayo,

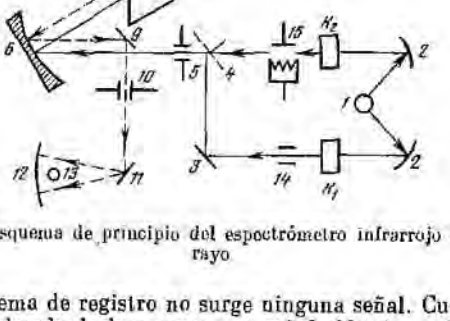


Fig. 14. Esquema de principio del espectrómetro infrarrojo de doble rayo

en el sistema de registro no surge ninguna señal. Cuando la muestra absorbe la luz, surge una señal eléctrica pulsatoria de la misma frecuencia, con que el espejo modulador interrumpe los haces de luz. La señal se amplifica con un esquema electrónico, y en el canal de comparación se hace actuar el debilitador *16* hasta que se restablezca el balance energético en ambos canales y el receptor cese la transmisión de la señal. En el papel de diagrama la pluma recorrerá una distancia, proporcional a la disminución de la intensidad del haz de comparación, necesaria para equilibrar la energía en ambos canales.

El registro del espectro y la exploración se realizan por el giro del espejo de Littrow en relación a la arista de salida del prisma. Al girar el espejo, las imágenes monocromáticas de la rendija de entrada coinciden consecutivamente con la rendija de salida del monocromador. El poder dispersivo de los materiales del prisma (NaCl, KCl) y, respectivamente, el poder dispersivo angular del prisma no varían linealmente

en función de la longitud de onda. Para lograr la exploración lineal del espectro el aparato viene provisto de un dispositivo de programación. Este transforma el giro del espejo de modo que se observe un registro lineal del espectro por la frecuencia.

La variación de la energía de radiación de la fuente en función de la longitud de onda se compensa habitualmente con una abertura desigual de la rendija por un dispositivo especial de levas.

La resolución máxima de dos líneas espectrales de una misma intensidad se alcanza cuando su superposición es tal que el máximo principal de la imagen de difracción λ se superponga sobre el primer mínimo de la imagen de difracción de la rendija, por los rayos con longitud de onda $\lambda + \Delta\lambda$ (límite de resolución de Rayleigh). Es evidente que dos bandas de absorción λ y $\lambda + \Delta\lambda$ pueden ser resueltas, es decir, obtenidas por separado, si dos correspondientes imágenes monocromáticos de la rendija se fijan por el receptor como dos valles separados en la fila continua de imágenes de la rendija iluminada con la fuente de irradiación continua.

El poder de resolución teórico de un sistema óptico se expresa por la fórmula

$$\alpha'' = \frac{1{,}22\lambda}{d}$$

donde α'' es la distancia angular entre las imágenes, s; λ es la longitud de onda, micras; d es el diámetro de la abertura de entrada del sistema óptico, mm. De esta expresión se ve que para el sistema óptico ideal el poder de resolución depende sólo del diámetro de la abertura de entrada. Este hecho se debe a que el diámetro de la imagen de difracción disminuye al aumentar el diámetro de la abertura de entrada y la intensidad del máximo principal de la imagen de difracción crece proporcionalmente a la cuarta potencia del diámetro.

El poder de resolución teórico lo poseerá un espectrómetro, cuyo receptor tenga una sensibilidad tal que permita fijar la diferencia de energía entre dos imágenes de difracción con una distancia angular α'', a condición de que la imagen no se deforme por las aberraciones del sistema óptico, por los defectos de fabricación y por las incorrecciones de ajuste.

La aplicación del espejo parabólico como objetivo permite obtener en su foco una imagen libre de aberración esfé-

rica. Pero una pequeña inclinación del espejo o su desenfoque llevan aparejados una deformación considerable de la imagen (astigmatismo, etc.).

Debido a la pequeña sensibilidad de los receptores de la radiación infrarroja se utilizan rendijas bastante anchas. Como consecuencia, las imágenes monocromáticas de la rendija se superponen algo, de modo que la intensidad en cada punto puede considerarse proporcional al cuadrado del ancho de la rendija. Pero el poder de resolución de las bandas empeora en este caso, ya que se amplían los contornos de las bandas y los valles entre dos bandas vecinas se hacen menos profundos.

El poder de resolución práctico o el ancho espectral de la rendija del monocromador autocolimador de Littrow al ajustar el prisma en el mínimo de desviación se determina numéricamente por la expresión:

$$\Delta\nu = \nu^2 \frac{\left(1 - n^2 \operatorname{sen} \frac{A}{2}\right)^{1/2} 10^{-4}}{2m \operatorname{sen} \frac{A}{2} \cdot \frac{dn}{d\lambda}} \cdot \frac{S}{f} + \frac{\nu 10^{-4}}{mb \frac{dn}{d\lambda}}$$

donde ν es la frecuencia, cm^{-1}, n es el índice de refracción del material del prisma para la frecuencia ν; S es el ancho de la rendija, mm; f es la distancia focal del espejo colimador, mm; b es la longitud de la base del prisma, cm; A es el ángulo del prisma, grad; m es el número de pasos del rayo a través del prisma.

El primer término de la expresión se determina por el poder dispersivo del prisma, el segundo término es el límite de difracción del poder de resolución a $S \to 0$.

En los espectrómetros el tamaño del prisma de dispersión limita habitualmente la abertura luminosa y se determina numéricamente en la expresión del límite de difracción por medio de su base b.

Además de la influencia del ancho de la rendija, examinada anteriormente, el poder de resolución práctico de un espectrómetro depende también de la velocidad de exploración y la registración del espectro, las cuales es necesario elegir de tal modo que el receptor de radiación que posee cierta inercia tenga tiempo para reaccionar a la diferencia de energía de absorción ΔI, y el registrador tenga tiempo para marcarla como un valle en la curva de la intensidad de absorción. Como regla, las condiciones de registro de un

espectro se seleccionan empíricamente del conjunto de las velocidades previstas por la estructura del aparato.

El poder de resolución del espectrómetro se controla de acuerdo con los espectros de los gases CO_2, amoníaco, etc. Como patrón de trabajo se usa una película de poliestireno, la cual es cómoda tanto para comprobar la graduación por las frecuencias como por la resolución. Es poliestireno tiene una banda de absorción en la región de 1603 cm^{-1} que es cómoda para verificar la resolución.

Fundamentos del análisis cuantitativo a base de las bandas de absorción en la región infrarroja

En la investigación de las regularidades cinéticas del comportamiento de los productos de reacción, siempre son necesarios métodos adecuados para determinar sus concentraciones. Es deseable también, por una serie de razones, no exponer la mezcla reactiva a un tratamiento químico adicional.

El análisis cuantitativo a base de los espectros de absorción de los productos de reacción en la región infrarroja puede ser uno de tales métodos. Para realizar con éxito el análisis es necesario saber, desde luego, la composición cualitativa de los productos de reacción y precisar las bandas que no se superponen en su espectro infrarrojo. Luego, en experimentos aislados es menester hallar los coeficientes de extinción de los compuestos que interesan al investigador. Para casos particulares es posible limitarse por la determinación de los llamados *coeficientes de extinción aparentes*. Estos se distinguen de los coeficientes verdaderos que caracterizan la sustancia que se absorbe en la magnitud de la corrección instrumental. El resultado obtenido con ayuda de la espectroscopia infrarroja, debe ser comparado también con los resultados del análisis, realizado por algún otro método independiente.

El análisis cuantitativo a base de la absorción en la región infrarroja (al igual que en la espectrofotometría ultravioleta) tiene por fundamento la ley de Bouger—Lambert—Beer, la cual relaciona la intensidad de absorción a una frecuencia dada con la concentración de la sustancia a investigar.

El coeficiente molar de extinción en el máximo de la banda $K_{máx}$ puede servir como característica cuantitativa de la

intensidad de la banda. La determinación del K se hace, construyendo el gráfico de la densidad óptica en función de la concentración molar. La recta debe pasar por el origen de coordenadas y la tangente de su inclinación dividida por el espesor de la cubeta es el coeficiente molar de extinción.

Para las bandas de absorción superpuestas se usa la expresión que refleja la propiedad aditiva de las densidades ópticas

$$D_{\text{total}} = D_1 + D_2 + D_3 + \ldots$$

donde D_1, D_2, D_3, etc. son las densidades ópticas de distintos compuestos a la frecuencia dada.

Así pues, por el espectrograma se determina la densidad óptica del compuesto a investigar, y, después, se calcula su concentración. Previamente es necesario verificar si se cumple la ley de Lambert—Beer para un intervalo dado de concentraciones. Las desviaciones de esta ley pueden ser provocadas, por ejemplo, por la asociación de los compuestos. En tales casos la muestra debe ser diluida correspondientemente.

En algunos casos es útil usar la magnitud que caracteriza el ancho de las bandas de absorción. Con este fin se mide la magnitud (en cm^{-1}) del ancho de la banda entre los puntos de la curva de absorción siendo la ordenada igual a la mitad de la intensidad relativa en el máximo de dicha banda. Se designa como $\Delta\nu_{1/2}$.

Es de gran importancia, sobre todo para cálculos teóricos, la magnitud de la intensidad integral de absorción A igual al área limitada por la curva de absorción. Esta magnitud tiene importancia vital para las mediciones espectroscópicas, puesto que es la más sensible a las modificaciones de estructura alrededor de los grupos absorbentes. La gran ventaja de la intensidad integral es el que se hace sentir en menor grado la influencia del ancho espectral de la rendija S sobre su magnitud.

El valor de la densidad óptica de sustancias a distintas longitudes de onda, es decir, $\log (I_0/I)_\nu$, y la magnitud del semiancho de las bandas de absorción $\Delta\nu_{1/2}$ a 1/2 de la intensidad relativa dan la información suficiente para obtener la intensidad integral. Esta se calcula, basándose en ecuaciones empíricas, deducidas suponiendo que las bandas son simétricas respecto al máximo de absorción. Una de estas ecuaciones empíricas propuesta por Ramsay, es conocida

como *ecuación de Lorentz*, ya que por su forma es análoga a la ecuación deducida por Lorentz para otro caso:

$$D\nu = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \nu = \frac{a}{(\nu - \nu_0)^2 + b^2} \qquad (II.2)$$

Aquí las designaciones son las mismas de antes, y ν_0 es la frecuencia del máximo de la banda de absorción.

El sentido físico de las constantes a y b que forman parte de la ecuación de Lorentz puede hallarse, expresando la intensidad relativa por medio de la densidad óptica

$$D_{máx} = \ln I_0/I_{máx} = 1$$

la cual en el máximo de absorción se considera igual a la unidad. En el máximo de absorción el ancho de la banda es igual a cero y, de acuerdo con la ecuación (II.2), $a = b^2$. Para 1/2 de la intensidad relativa $\frac{D_{máx}}{2}$, según la ecuación (II.2), $b = (\nu - \nu_0)$, es decir, b es igual al semiancho de la banda de absorción $\Delta\nu_{1/2}$.

El área limitada por esta curva, es decir, la magnitud de la intensidad integral A, es igual a:

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} D_{máx} d\nu = \pi \Delta\nu_{1/2} \ln (I_0/I)_{máx}$$

Antes de calcular A por la ecuación de Lorentz, es necesario asegurarse de que esta ecuación, en efecto, expresa el contorno de la banda a investigar para los valores lo suficientemente altos de $\nu - \nu_0$. Puede suceder también que el contorno de la banda se describe mejor por otra de las ecuaciones empíricas.

En las investigaciones cinéticas la dificultad en determinar las concentraciones de los productos de reacción frecuentemente consiste en que la muestra a analizar es una mezcla multicomponente. En el caso de que las bandas de absorción están bastante cerca, se hace sentir notablemente su influencia mutua en el valor de la densidad óptica de estas bandas en los máximos. Sin embargo, la determinación de los valores de concentración es posible al introducir ciertas correcciones en el cálculo. La solución más sencilla del problema se logra, si se conocen los contornos de las bandas superpuestas.

Como ejemplo ya fue citada la ecuación de Lorentz, la cual describe bien el contorno de la banda de absorción de los compuestos de carbonilo. Para comprobar la correspondencia entre los datos experimentales obtenidos y esta ecuación, es necesario construir el contorno de la banda de absorción. El contorno de la banda se representa tomando como ordenadas las unidades de densidad óptica relativa como abscisas y la frecuencia en centímetros recíprocos. En los espectrómetros infrarrojos modernos es corriente registrar los espectros en porcientos de transmitancia, por eso al principio se halla el valor de la densidad óptica en el máximo de la banda de absorción, se toma éste por unidad, y se determina el valor de la densidad óptica en los puntos menores que la unidad $\left(\frac{1}{n}\right.$, donde n es cualquier número positivo no igual a la unidad$\left.\right)$. Después, por la ecuación $D_{1/n} = \log \frac{I_0}{I_{1/n}}$, se calculan los valores de las ordenadas $I_{1/n}$, ya que I_0 se conoce del espectrograma y $D_{1/n} = \frac{D_{máx}}{n}$. El ancho de la banda para la ordenada $I_{1/n}$ se mide del espectrograma en cm^{-1} y se traspone la magnitud hallada a un gráfico.

Como fue mostrado en la ecuación de Lorentz, la constante $a = b^2$, y b es el semiancho de la banda a $\frac{1}{2}$ de la densidad óptica en el máximo de la banda en cuestión. Esta magnitud puede ser hallada a partir del contorno construido. Sustituyendo su valor en la ecuación de Lorentz, se determina D para distintos valores de ν. Los valores calculados de D han de responder a los puntos experimentales según los cuales está construido el contorno.

Es fácil asegurarse de que para la banda de carbonilo las desviaciones comienzan a unos valores de $\nu - \nu_0$ iguales a 15—20 cm^{-1}; es decir, se hacen sentir ya en las alas de las bandas.

En el máximo de la banda, cuando $\nu = \nu_0$, tenemos $\varepsilon_{máx} = \frac{\alpha}{b^2}$, donde $\alpha = \frac{a}{cl}$. Al dividir la expresión (II.2) por $\varepsilon_{máx}$, obtenemos:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{máx}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{b}\right)^2} = \eta \qquad \text{(II.3)}$$

Esta es la nueva expresión para el contorno de la banda que en realidad representa el coeficiente de corrección η, el cual refleja cuál es el cambio del coeficiente de extinción en presencia de una banda superpuesta, si la distancia entre sus máximos es igual a $\nu - \nu_0$. Este coeficiente será tanto mayor cuanto más ancha sea la banda contigua y cuanto más cerca estén situadas las bandas.

Para dos bandas superpuestas tenemos

$$D_{\text{total}} = D_1 + D_2$$

es decir,

$$D_{\text{total}} = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l \qquad \text{(II.4)}$$

Teniendo en cuenta los coeficientes η hallados, las expresiones para D deben representarse en la forma:

$$D_1 = \varepsilon_1 c_1 l + \eta_2 \varepsilon_2 c_2 l$$
$$D_2 = \varepsilon_2 c_2 l + \eta_1 \varepsilon_1 c_1 l$$

La solución del sistema de ecuaciones obtenido conduce a las expresiones para el cálculo de c_1 y c_2:

$$c_1 = \frac{D_1 - \eta_2 D_2}{\varepsilon_1 l (1 - \eta_1 \eta_2)} \qquad \text{(II.5)}$$

$$c_2 = \frac{D_2 - \eta_1 D_1}{\varepsilon_2 l (1 - \eta_1 \eta_2)} \qquad \text{(II.6)}$$

Al igual que en todas las mediciones espectroscópicas, para el trabajo en la región infrarroja es necesario utilizar solventes que no absorben en las regiones necesarias del espectro y no influyen en los compuestos investigados (asociación, solvólisis etc.) ni en la sustancia de las paredes de las cubetas que se fabrican generalmente de cloruro de sodio o de cloruro de potasio. Casi para todos los casos es muy conveniente utilizar tetracloruro de carbono, a veces pueden utilizarse hidrocarburos. En los manuales de espectroscopia se citan las regiones de absorción para los solventes corrientemente usados.

Ejemplos de aplicación de la espectroscopia infrarroja para el análisis de los productos de reacción

Examinemos como ejemplos algunos métodos de determinación por separado de los productos en la investigación de la cinética de las reacciones químicas.

1. Reacción de oxidación del ciclohexano

Al oxidar el ciclohexano, se forma una mezcla bastante simple de los productos: el hidroperóxido de ciclohexilo, el ciclohexanol, la ciclohexanona, y en las etapas posteriores de la reacción, el ácido adípico, que precipita al enfriarse la muestra, y ésteres del ácido adípico. Comparando los espectros del ciclohexano, ciclohexanol y ciclohexanona, así como el espectro de la muestra del ciclohexano oxidado, pueden revelarse las bandas que no se superponen. Para el análisis de las bandas son más adecuadas las siguientes frecuencias: 1718 y 749 cm^{-1} para la ciclohexanona; 971 y 799 cm^{-1} para el ciclohexanol. Para todas las bandas de absorción, utilizadas en el análisis, fue investigada la influencia del ancho de la rendija en el coeficiente ε. En la tabla 9 se dan los valores de los coeficientes de extinción ε y los valores del ancho de la rendija del monocromador S para el espectrómetro ИКС—11 (IKS-11).

Tabla 9

Oxidación del ciclohexano. Valores de los coeficientes de absorción (extinción) ε, $mol \cdot l \cdot cm^{-1}$ y del ancho de la rendija del monocromador S, cm^{-1}

Ciclohexanona				Ciclohexanol			
1718 cm^{-1}		749 cm^{-1}		971 cm^{-1}		799 cm^{-1}	
ε	S	ε	S	ε	S	ε	S
296	12	20	7	55	4,4	9,5	4,7
350	11	—	—	47,5	8,8	—	—
380	9	19	4	—	—	—	—

De la tabla se ve que para la banda estrecha e intensa de absorción del grupo $\rangle C = O$ de 1718 cm^{-1} la magnitud de ε se distingue considerablemente para diferentes anchos de la rendija del monocromador. Para las bandas en la región de las frecuencias bajas la variación de ε en función de S es insignificante.

La determinación de las concentraciones de las sustancias fue realizada por la ecuación de Bouguer—Lambert—Beer, utilizando los coeficientes de extinción, citados anteriormen-

te. La concentración del alcohol se determinaba por la banda de 971 cm^{-1} en los límites de 0,02—0,4 mol/l. A concentraciones grandes de alcohol se observan desviaciones de la ley de Bouguer—Lambert—Beer y se deben diluir las muestras. Las concentraciones bajas de la cetona (0,02—0,06 mol/l), que se forma en la etapa inicial de oxidación, se determinan por la banda de 1718 cm^{-1} y las altas, por la banda de frecuencia de 749 cm^{-1}.

La coincidencia bastante estrecha de los valores de concentración de la ciclohexanona, determinados por los espectros infrarrojos, con los valores, hallados por el método de hidroxilamina, en presencia de peróxidos en la muestra, permite estimar que la presencia de los mismos no impide el análisis por los espectros de absorción. Además, los métodos del análisis a la ciclohexanona tienen, por así decirlo, un control intrínseco que consiste en la determinación de la concentración por dos bandas de absorción en regiones diferentes del espectro. La coincidencia de los valores de la concentración, determinados por las bandas de absorción del grupo $>C=O$ de 1718 cm^{-1} y por la banda de absorción de la ciclohexanona de 749 cm^{-1}, permite creer que en la muestra a analizar está presente una sola cetona —la ciclohexanona— y que la presencia de otros productos de oxidación no impide la determinación de su concentración.

2. Oxidación profunda de las parafinas

En la oxidación en la fase líquida de los hidrocarburos de alto peso molecular se forma un gran conjunto de compuestos de carbonilo y de alcoholes de diversos pesos moleculares. En las etapas profundas de la reacción se forman también compuestos bifuncionales: γ-lactonas, cetoácidos, etc. Queda establecido que las frecuencias de las bandas de los compuestos de carbonilo varían poco con el cambio del peso molecular de la sustancia. Esto fue comprobado en compuestos individuales que poseen un solo grupo funcional, así como en compuestos de carbonilo extraídos de la mezcla oxidada. Lo mismo resultó correcto también para los coeficientes de extinción de estos compuestos y para los contornos de las bandas de absorción. A continuación se citan los valores de las frecuencias de las bandas de absorción de carbonilo y sus coeficientes de extinción.

Compuestos	ν, cm^{-1}	ε, $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$
Acidos carboxílicos . . .	1708	780
Cetonas	1718	300
Esteres	1736	500
γ-Lactonas	1780	680

Las bandas de absorción de los ácidos carboxílicos y de las cetonas no son resueltas por el espectrómetro. Por lo tanto, al registrar la parte del espectro de la mezcla de cetonas y de ácidos disuelta en CCl_4, y encontrar D_{total} por la ecuación (II.4), se calcula la concentración total de los compuestos de carbonilo. Al determinar en un experimento aislado la concentración de los ácidos por valoración, se calcula la concentración de las cetonas. Para determinar la concentración de las cetonas con una precisión de 10%, la concentración de los ácidos en la mezcla no debe sobrepasar la concentración de las cetonas más que en una vez y media.

El coeficiente de extinción de los ácidos es mucho más alto que el de las cetonas lo que reduce considerablemente la exactitud del análisis a concentraciones grandes de los ácidos. En estos casos hay que eliminar los ácidos de la mezcla. La eliminación puede ser alcanzada transformando los ácidos en sus ésteres por la reacción con el diazometano o por algún otro método adecuado que no cause variación de las concentraciones de otros componentes.

La concentración de las γ-lactonas se calcula directamente a partir de la densidad óptica de la solución a la frecuencia de 1780 cm^{-1}. Al determinar las concentraciones de las cetonas y de los ésteres mezclados, el análisis se reduce en general al cálculo de la corrección mutua por causa de la superposición parcial de las bandas de estos compuestos. Las bandas de carbonilo de los ésteres tienen una frecuencia de 1736 cm^{-1} y las bandas de carbonilo de las cetonas tienen una frecuencia de 1718 cm^{-1}, la distancia entre estas bandas es igual a 20 cm^{-1}. Los coeficientes de corrección del carbonilo de éster en la región de la cetona y, viceversa, del carbonilo de cetona en la región de los ésteres se calculan por las ecuaciones (II.5) y (II.6). La dilución de la muestra en tetracloruro de carbono y el espesor de la cubeta se seleccionan de tal forma que la densidad óptica sea de 0,2—0,3.

3. Oxidación de los hidrocarburos en fase gaseosa

La determinación cuantitativa de los productos de reacción por sus bandas de absorción infrarrojas en fase gaseosa puede dificultarse debido a que la variación de la densidad óptica en función de la presión es no lineal. Para evitar las calibraciones y correcciones complementarias los productos de reacción pueden condensarse en trampas y luego disolverse en solventes convenientes (por ejemplo, en CCl_4). Este método fue usado al estudiar la reacción de oxidación del isobutano en fase gaseosa en presencia del bromuro de hidrógeno.

La comparación de los espectros de absorción de los productos principales de la oxidación del isobutano —del hidroperóxido de butilo terciario del alcohol butílico terciario y de la acetona— en una solución de CCl_4, muestra la presencia de bandas convenientes para la determinación en la región de 1800—800 cm^{-1}.

La acetona fue analizada de acuerdo con la banda característica de absorción del grupo de carbonilo (1718 cm^{-1}, su coeficiente de extinción, análogamente como para otras cetonas, es igual a 300 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$). El alcohol butílico terciario fue analizado por la banda de frecuencia de 918 cm^{-1}. Para el ancho espectral de la rendija igual a 6 cm^{-1}, $\varepsilon = 80$ $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$. La banda de absorción de CCl_4 se superpone parcialmente sobre la banda de absorción del hidroperóxido, por eso es necesario determinar la concentración del hidroperóxido durante la disolución de la mezcla de reacción, por ejemplo, en CS_2, de acuerdo con la absorción a la frecuencia de 873 cm^{-1}.

4. Determinación de la constante de asociación de un alcohol

La asociación de moléculas en solución puede tener una importancia muy seria en muchos casos. El problema de la determinación de la constante de asociación con frecuencia puede ser resuelto fácilmente con ayuda de la espectroscopia infrarroja. En este caso debe cumplirse una condición: las bandas de absorción de las moléculas monómeras y las bandas de absorción de las moléculas asociadas han de ser resueltas.

Tomando como ejemplo las soluciones del alcohol butílico terciario examinemos el método de determinación de su constante de asociación K en solución de tetracloruro de carbono así como la magnitud del efecto térmico de la reacción de asociación:

$$n[\text{Alcohol}] \underset{}{\overset{K}{\rightleftarrows}} [\text{Alcohol}]_n$$

El grupo hidroxilo tiene una frecuencia característica de las vibraciones de valencia en la región de 3600 cm^{-1}, la cual depende poco de la estructura molecular del compuesto con el grupo OH. Esta banda de absorción es muy adecuada para la determinación de las concentraciones de distintos compuestos que incluyen hidroxilo.

El coeficiente de extinción para distintos compuestos oscila en los límites de 30 a 45 $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$. Al aumentar la concentración del alcohol, paralelamente a esta banda relativamente estrecha (el semiancho de la banda es igual, en promedio, a 20 cm^{-1}) empieza a aparecer una banda ancha e intensa, cuyo máximo está desplazado hacia las frecuencias menores en una magnitud $\Delta\nu$ igual a 250 cm^{-1}. Este fenómeno se debe a las vibraciones del grupo OH, en complejo con el enlace de hidrógeno OH···O. La intensidad de esta banda va creciendo al aumentar la concentración del alcohol, mientras que la intensidad de la primera banda disminuye.

Para determinar el coeficiente de extinción del alcohol en el máximo de la banda de absorción del grupo OH, se mide la densidad óptica de soluciones alcohólicas muy diluidas. La concentración del alcohol a la que se evita la asociación y se cumple la ley de Bouguer—Lambert—Beer no sobrepasa habitualmente 0,015 mol/l, es decir, para obtener un valor mensurable de D, el espesor de la cubeta debe estar cerca de 1 cm.

A concentraciones pequeñas del alcohol butílico terciario se revela nítidamente la banda estrecha de absorción con el máximo situado en la región de 3640 cm^{-1}. En este caso $\varepsilon \approx 40$ $mol^{-1} \cdot l \cdot cm^{-1}$. Sabiendo el coeficiente de extinción, se puede calcular la concentración de las moléculas monómeras en soluciones concentradas, c_{libre}. Y sabiendo a partir de la pesada la concentración total del alcohol, c_{total}, se puede determinar el grado de su asociación en la solución:

$$\alpha = \frac{c_{\text{libre}}}{c_{\text{total}}}$$

donde α es el grado de asociación. Después, para el cálculo de la constante de asociación, se pueden utilizar las ecuaciones corrientes. Por cuanto en el caso de la asociación de los alcoholes fue demostrado que los asociados se componían de un gran número de moléculas, se usó la ecuación

$$K = \frac{1-\sqrt{\alpha}}{\alpha c_{\text{total}}}$$

propuesta antes por Kemptor y Mekke y válida en este caso.

Para determinar el efecto térmico de la asociación es necesario hacer mediciones a distintas temperaturas.

5. Investigación de la cinética de la reacción de condensación del benzaldehído con la acetofenona, catalizada por un álcali. Determinación del orden de reacción y de la constante de velocidad por los datos espectroscópicos

La espectrometría infrarroja puede ser usada con éxito para investigar las velocidades de reacciones. En este caso, como para todas las mediciones cinéticas, tiene gran importancia la velocidad de transformación química. La velocidad de reacción debe ser pequeña en comparación con la velocidad de registro de la porción determinada del espectro.

Examinemos la reacción de condensación del benzaldehído con la acetofenona, en la cual se forma la benzalacetofenona. La reacción se realiza en heptano. Ya que en esta reacción se desprende agua y como catalizador se utiliza una solución alcohólica semisaturada de hidróxido de potasio, las ventanas de las cubetas de medición se fabrican de fluorita. En el curso de la transformación, en la solución están presentes simultáneamente el aldehído, la cetona alquilaromática y la cetona no saturada.

Bajo la influencia del anillo aromático las frecuencias de absorción de los enlaces $\diagdown C = O$ de todos los compuestos están algo desplazadas hacia la región de ondas largas en comparación con los compuestos alifáticos de carbonilo. Debido a la influencia de los grupos vecinos, las frecuencias de las bandas características de absorción de los grupos de carbonilo de estos compuestos no coinciden, lo que permite analizar cuantitativamente el benzaldehído, la acetofenona y la benzalacetofenona en su presencia simultánea en la solución. Pero las bandas se superponen parcialmente y al

calcular las concentraciones por las densidades ópticas en los máximos de las bandas es necesario introducir los coeficientes de corrección. Los coeficientes de corrección η, como fue indicado anteriormente, se determinan por los espectros de los compuestos individuales y se calculan para cada componente por las ecuaciones:

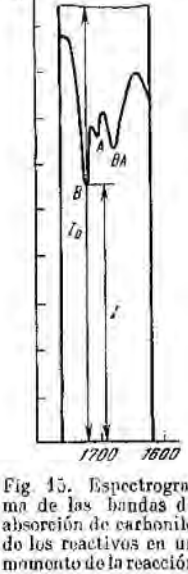


Fig. 15. Espectrograma de las bandas de absorción de carbonilo de los reactivos en un momento de la reacción

$$\eta_{b(a)} = \frac{1}{\left(\frac{\nu_b - \nu_a}{b_b}\right)^2 + 1}$$

$$\eta_{a(b)} = \frac{1}{\left(\frac{\nu_a - \nu_b}{b_a}\right)^2 + 1} \qquad \text{(II.7)}$$

$$\eta_{a(ba)} = \frac{1}{\left(\frac{\nu_a - \nu_{ba}}{b_a}\right)^2 + 1}$$

$$\eta_{ba(a)} = \frac{1}{\left(\frac{\nu_{ba} - \nu_a}{b_{ba}}\right)^2 + 1}$$

Aquí ν es la frecuencia del máximo de la banda de absorción y b es el semiancho de la banda de absorción, los índices «b», «a» y «ba» están aceptados para designar los parámetros que se refieren al benzaldehído, la acetofenona y la benzalacetofenona, respectivamente. La densidad óptica D en el máximo de cada banda se describe con las ecuaciones:

$$D_b = k_b c_b l + \eta_{a(b)} k_a c_a l$$
$$D_a = k_a c_a l + \eta_{b(a)} k_b c_b l + \eta_{ba(a)} k_{ba} c_{ba} l$$
$$D_{ba} = k_{ba} c_{ba} l + \eta_{a(ba)} k_a c_a l$$

la resolución de las cuales lleva a las expresiones para las concentraciones del benzaldehído, de la acetofenona y de la benzalacetofenona:

$$c_a = \frac{D_a - \eta_{b(a)} D_b - \eta_{ba} D_{ba}}{k_a l\,(1 - \eta_{b(a)}\eta_{a(b)} - \eta_{a(ba)}\eta_{ba(a)})}$$

$$c_b = \frac{D_b - \eta_{a(b)} D_a - \eta_{ba(a)}\eta_{a(ba)} D_b + \eta_{a(b)}\eta_{ba(a)} D_{ba}}{k_b l\,(1 - \eta_{b(a)}\eta_{a(b)} - \eta_{a(ba)}\eta_{ba(a)})} \qquad \text{(II.8)}$$

$$c_{ba} = \frac{D_{ba} - \eta_{b(a)}\eta_{a(b)} D_{ba} - \eta_{a(ba)} D_a + \eta_{a(ba)}\eta_{b(a)} D_b}{k_{ba} l\,(1 - \eta_{b(a)}\eta_{a(b)} - \eta_{a(ba)}\eta_{ba(a)})}$$

En la deducción de estas últimas ecuaciones no se tenía en cuenta la corrección por la absorción de la benzalacetofe-

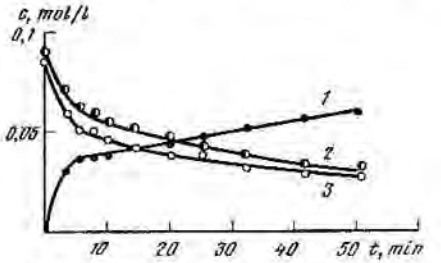


Fig. 16. Curvas cinéticas de variación de la concentración de la benzalacetofenona (*1*), de la acetofenona (*2*) y del benzaldehído (*3*)

nona en la región del benzaldehído y viceversa, por cuanto el valor numérico de esta corrección a una densidad óptica de 0,5 de la banda superpuesta es de 0,001, o sea, un valor menor que el error de la medición.

En la fig. 15 está presentado el espectrograma de las bandas de absorción de carbonilo para los reactivos en un momento de la reacción. Las magnitudes I_0 e I, proporcionales a la intensidad del flujo luminoso que pasa a través del solvente y la solución a la frecuencia de absorción de carbonilo del benzaldehído, están señaladas con flechas. Según la ecuación de Bouguer — Lambert — Beer se calculan las densidades ópticas, y luego, por las ecuaciones (II.8), se determinan las concentraciones de los componentes. Las determinaciones de las concentraciones se hacían con ciertos intervalos

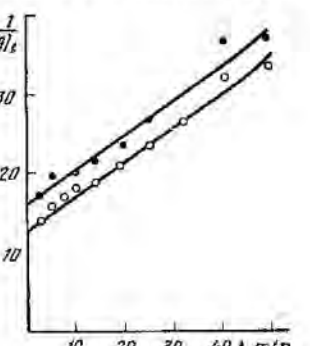


Fig. 17. Dependencia gráfica de $1/[A]_t$ respecto del tiempo de reacción

de tiempo y conforme a ellos se construían las curvas cinéticas mostradas en la fig. 16.

El orden y la constante de velocidad de reacción se hallaban a partir de las dependencias gráficas (fig. 17) características para las reacciones de segundo orden: $\frac{1}{[A]_t} - t$, si las concentraciones de los compuestos iniciales fueron iguales, y $\log \frac{[B]_0 - [B]_t}{[A]_0 - [A]_t} - t$, si las concentraciones no fueron iguales. Aquí $[A]_0$ y $[B]_0$ son las concentraciones iniciales, y $[A]_t$ y $[B]_t$ son las concentraciones de los componentes de la reacción que no han reaccionado. La constante de velocidad de la reacción a 25° C es igual a 2,5 l/mol·min.

Bibliografía

Básica

1. **Brand J. C., Eglinton G.** Oldbourne Chemistry Series. Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry. London, 1965.
2. **Jons R., Sandorfy K.** in «Chemical Application Spectroscopy». Ed. by West W. N. Y., 1956.
3. **Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.** Курс химической кинетики. Изд-во «Высшая школа», М., 1969. (**Emanuel N. M., Knorre D. G.** Curso de cinética química. Editorial «Visshaya shkola», Moscú, 1969; en ruso).

Complementaria

1. **Бабушкин А. А.** и др. Методы спектрального анализа. Изд-во МГУ, 1962. (**Bábushkin A. A.** y otros. Métodos del análisis espectral. Editorial de la Universidad Lomonósov de Moscú. 1962; en ruso).
2. **Bellami L. Y.** The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. London—N. Y., 1954.
3. **Волькенштейн И. В.** Строение и физические свойства молекул. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1955. (**Volkenstein I. V.** Estructura y propiedades físicas de las moléculas. Editorial de la Academia de Ciencias de la URSS, Moscú—Leningrado, 1955; en ruso).
4. **Ельяшевич М. А.** Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз, М., 1961. (**Eliashévich M. A.** Espectroscopia atómica y molecular. Fizmatgiz, Moscú, 1963; en ruso).
5. **Cross A. D.** An Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy. London, 1960.
6. **Lowson K.** Infra-Red Absorption of Inorganic Substances. N. Y., 1961.
7. **Nakamoto K.** Infra-Red Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. N. Y., 1963.
8. **Nakanishi K.** Infra-Red Absorption Spectroscopy. Tokyo, 1962.
9. **Pimentel G. C., McClellan A. L.** The Hydrogen Bond. London, 1960.

10. **Александров А. П., Никитин В. П.** Усп. физ. н. 1955, 55, 4. (**Aleksandrov A. N., Nikitin V. P.** Revista «Uspeji fisícheskij naúk», 1955, 55, 4.)
11. **Березин И. В., Мелузова Г. Б.** Ж. аналит. химии, 1958, 13, 473. (**Berezin I. V., Melúzova G. B.** Zhurnal analitícheskoi jimii», 1958, 13, 473.
12. **Березин И. В., Казанская Н. Ф., Мелузова Г. Б.** Ж. физ. химия. 1958, 32, 1218. (**Berezin I. V., Kazánskaya N. F., Melúzova G. B.** Revista «Zhurnal fisícheskoi jimii», 1958, 32, 1218).
13. **Мелузова Г. Б.** и др. Тр. комиссии по аналит. химии АН СССР. В сб. «Физические и физико-химические методы анализа органических соединений. Изд-во «Наука», М., 1970. (**Melúzova G. B.** y otros. Trabajos de comisión de química analítica de la AC de la URSS. En la recopilación «Métodos físicos y físico-químicos de análisis de compuestos orgánicos». Editorial «Naúka», Moscú, 1970).

Capítulo III

Luminiscencia

Los métodos luminiscentes incluyen las investigaciones con la aplicación de la fluorescencia (fluorimetría) y de la fosforescencia (fosforimetría). Las mediciones luminiscentes se utilizan muy ampliamente como método de análisis y de control del curso de las reacciones químicas, así como para las investigaciones cinéticas de las reacciones rápidas de las moléculas en estado electrónico excitado.

La aplicación analítica de la luminiscencia abarca una esfera amplia de su uso para la identificación de las sustancias, para la detección de concentraciones pequeñas de sustancias, para el control de los cambios sufridos por la sustancia y para la determinación del grado de pureza de las sustancias. Además de usar la luminiscencia como un método del análisis químico, las mediciones de la luminiscencia se utilizan también en otros campos y esferas de la ciencia y la técnica.

El análisis luminiscente se caracteriza por una sensibilidad exclusivamente alta y por su especificidad. En el caso de sustancias con un coeficiente de absorción alto ($\sim 10^5$) y con un alto rendimiento cuántico de fluorescencia (cerca de 1), es posible detectar la presencia de estas sustancias siendo las concentraciones hasta de 10^{-8} mol/l.

Sin embargo, no es tarea fácil detectar e identificar una sustancia luminiscente basándose en esta propiedad suya. La complejidad está condicionada ante todo por el hecho de que los espectros de fluorescencia de las soluciones de compuestos orgánicos presentan muy frecuentemente bandas anchas y difusas, y sólo relativamente pocos compuestos (por ejemplo, la clorofila, el antraceno) tienen espectros con

bandas características separadas. Naturalmente que la información obtenida de los espectros difusos no estructurados sea mínima.

Información más valiosa se logra obtener de los espectros de fluorescencia en el estado de vapor. Estos espectros, como regla, tienen estructura definida, es decir, contienen bandas características estrechas. Pero la medición de la fluorescencia en el estado de vapor es una tarea experimentalmente difícil y para los compuestos poco volátiles simplemente no es realizable.

Para revelar la estructura fina de los espectros de fluorescencia, éstos son investigados a bajas temperaturas (por ejemplo, a la temperatura de nitrógeno líquido, 77° K). Además, se seleccionan los solventes en los cuales se revela con mayor claridad la estructura de los espectros.

Este método de medición de los espectros cuasilineales en la matriz sólida a bajas temperaturas fue propuesto por E. V. Shpolski. Con particular éxito fue aplicado para investigar los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Los espectros cuasilineales de fluorescencia obtenidos para los hidrocarburos aromáticos en *n*-hidrocarburos son muy característicos y permiten obtener información sobre la estructura vibratoria del estado electrónico fundamental de los hidrocarburos aromáticos.

Los espectros cuasilineales de fluorescencia presentan una serie de propiedades importantes. Ante todo, los espectros cuasilineales en cada caso poseen un carácter individual explícito (la especificidad). A diferencia de los espectros difusos ordinarios de absorción y de fluorescencia, los espectros cuasilineales se distinguen esencialmente incluso para las moléculas de estructuras parecidas. Esta diferencia resulta sumamente considerable también para las moléculas isómeras.

Otra particularidad importante de los espectros cuasilineales consiste en la selectividad muy alta de tales mediciones.

Gracias al ancho pequeño y a la intensidad elevada de las líneas, los espectros cuasilineales permiten determinar compuestos individuales en una mezcla compleja incluso si dichos compuestos están presentes en la mezcla multicomponente en concentraciones despreciables.

La tercera particularidad característica de los espectros cuasilineales de fluorescencia es la sensibilidad extraordi-

nariamente alta de los métodos basados en su aplicación. La medición de los espectros cuasilineales permite aumentar, en igualdad de condiciones, la sensibilidad de las mediciones luminiscentes aproximadamente 100 veces.

Las mediciones de luminiscencia se utilizan ampliamente para el estudio de la cinética de las reacciones químicas ordinarias. La alta sensibilidad del método permite fijar las conversiones pequeñas y en algunos casos es posible determinar el mecanismo de la reacción química por la luminiscencia de los compuestos intermedios.

Las mediciones de luminiscencia se usan con notable éxito para el estudio de las reacciones rápidas de las moléculas en estado electrónico excitado. Como resultado del desarrollo de las reacciones rápidas, la intensidad de fluorescencia (luminiscencia) del compuesto inicial disminuye y ocurre «la extinción» de la fluorescencia. Estas reacciones de extinción compiten con la desactivación de las moléculas excitadas por otros mecanismos. Como el tiempo de extinción de la fluorescencia (τ_0) es del orden de 10^{-8} s, los métodos fluorescentes se usan comúnmente para el estudio de la cinética de las reacciones rápidas de las moléculas excitadas en los límites de 10^{-10}—10^{-7} s.

Al examinar las ventajas y posibilidades del método luminiscente, vale mencionar brevemente sus defectos y restricciones. La restricción más considerable de este método es el hecho de ser aplicable solamente a las moléculas luminiscentes. Esto reduce en gran medida el campo de su uso, ya que solamente un grupo pequeño de compuestos orgánicos (como regla, son derivados de hidrocarburos aromáticos) y un número reducido de compuestos inorgánicos (sales de elementos de tierras raras, sales de uranilo, algunas sales complejas de los metales pesados, etc.) poseen luminiscencia.

Un inconveniente del método es también la imposibilidad de realizar mediciones cuantitativas en el caso de encontrarse juntos varios compuestos luminiscentes. A menudo esto se acompaña de la superposición de sus bandas de absorción y de luminiscencia.

Al aplicar la luminiscencia en las soluciones, aumenta considerablemente la exigencia en cuanto a la pureza de los solventes. El solvente no debe contener impurezas luminiscentes ni compuestos que extingan la luminiscencia de la sustancia a investigar.

La fotoluminiscencia surge a cuenta de la energía absorbida de la luz excitante. No toda la energía absorbida de la luz de excitación se convierte en energía de luminiscencia. La eficacia del proceso de transformación de la energía excitante en energía de luminiscencia se caracteriza por el *rendimiento de luminiscencia*. Se distinguen dos tipos de rendimientos de luminiscencia.

Se denomina *rendimiento energético de luminiscencia* la relación entre la energía emitida en forma de radiación luminiscente y la energía absorbida

$$\eta = \frac{E}{A} \qquad \text{(III.1)}$$

donde η es el rendimiento energético; E es la energía de luminiscencia; A es la energía absorbida de excitación.

Se denomina *rendimiento cuántico* φ la relación entre el número de los cuantos emitidos durante la luminiscencia (n_l) y el número de los cuantos absorbidos de la luz excitante (n_e)

$$\varphi = \frac{n_l}{n_e} \qquad \text{(III.2)}$$

Como la energía de cada cuanto es igual a $h\nu$, entre el rendimiento energético y el rendimiento cuántico existe la correlación:

$$\eta = \frac{E}{A} = \frac{n_l h\nu_l}{n_e h\nu_e} = \varphi \frac{\nu_l}{\nu_e} \qquad \text{(III.3)}$$

Aquí ν_l es la frecuencia del máximo del espectro de luminiscencia; ν_e es la frecuencia de la luz excitante (incidente). La correlación anterior se escribe, en términos de longitudes de onda, así:

$$\eta = \varphi \frac{\lambda_e}{\lambda_l} \qquad \text{(III.4)}$$

Una característica importante es el *tiempo de vida del estado excitado* τ. Este se define como el tiempo durante el cual la cantidad inicial de los estados excitados disminuye e veces. Por cuanto

$$I = I_0 e^{-kt} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad \text{(III.5)}$$

donde I_0 es la intensidad inicial de la fluorescencia; I es la intensidad de la fluorescencia después de un intervalo

t; $k = \frac{t}{\tau}$, resulta que para $t = \tau$

$$I = \frac{I_0}{e} \approx 0{,}37 I_0$$

De hecho

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i} \qquad \text{(III.6)}$$

donde k_i son las constantes de velocidad de los procesos radiantes y no radiantes.

Fig. 18. Esquema del dispositivo para las mediciones de luminiscencia:

1, fuente de radiación; *2*, rendija de entrada; *3*, lentes; *4*, monocromador de excitación; *5*, cubeta de la sustancia a investigar; *6*, monocromador del receptor; *7*, rendija de salida; *8*, fotomultiplicador; *9*, registrador

El tiempo de vida propio τ_0 del estado excitado (*el tiempo radiante de vida*) es el tiempo medio de vida de este estado en ausencia de todos los procesos no radiantes de desactivación.

La base de las mediciones luminiscentes es la medición de los espectros de luminiscencia. En la fig. 18 se da un esquema de principio del dispositivo para las mediciones de luminiscencia. Como fuente de radiación es deseable utilizar una fuente con espectro continuo (por ejemplo, una lámpara de xenón ДКСШ-200 (DKSSh-200)). Sin embargo, las fuentes de los espectros de rayas (por ejemplo, las lámparas de vapor de mercurio ДРШ (DRSh) también pueden ser utilizados en combinación con filtros de luz. Aquí los filtros de luz no

deben en absoluto dejar pasar la luz en la región en la cual se mide la luminiscencia y, por el contrario, deben dejar pasar, cuanto más posible, la luz en la región de absorción de objeto. El límite de transmitancia situado en la región de ondas largas de los filtros de luz, como regla, tiene que estar algo desplazado hacia la región de ondas cortas respecto al máximo de absorción, situado en la región de ondas más largas.

En la medición de los espectros de luminiscencia tiene gran importancia el tamaño de las rendijas de entrada y de salida. La rendija de entrada, es decir, la rendija que deja pasar la luz excitante se selecciona suficientemente ancha (1—2 mm) para obtener una intensidad considerable de luminiscencia. Para elegir el tamaño de la rendija de salida, es decir, de la rendija para la luz luminiscente, se usa la correlación entre el ancho geométrico de la rendija (S, mm) y el ancho espectral de la rendija ($\Delta\lambda$, nm):

$$\Delta\lambda = \frac{S}{D_l} \qquad \text{(III.7)}$$

donde D_l es el poder dispersivo lineal del aparato, magnitud constante para el instrumento en cuestión. En el caso general, para determinar la forma de la banda de luminiscencia, el ancho espectral de la rendija $\Delta\lambda$ debe ser 5—7 veces menor que el semiancho de la banda espectral medida. Habitualmente, en este caso $\Delta\lambda$ alcanza el valor de 5—10 nm. Para investigar la estructura del espectro y determinar la posición exacta del máximo, se debe disminuir $\Delta\lambda$ hasta 1—2 nm (y a veces hasta unas décimas de nanómetro).

Al medir un espectro de fluorescencia, el investigador obtiene en el registrador las curvas de variación de la corriente del fotomultiplicador en función de la longitud de onda de la luz de fluorescencia que incide sobre el fotomultiplicador. La magnitud de la corriente fotoeléctrica es proporcional a la intensidad de fluorescencia. Por eso las indicaciones del registrador se perciben como la intensidad de fluorescencia para una longitud de onda dada. Por ejemplo, en la fig. 19 se muestra el espectro de fluorescencia del antraceno. La magnitud I es la intensidad de fluorescencia del antraceno a $\lambda = 405$ nm. En la práctica, generalmente, se usan los valores de la intensidad relativa de fluorescencia I/I_0 (I_0 es la intensidad de fluorescencia en ciertas condiciones normalizadas).

Frecuentemente, en los aparatos, el tambor de las longitudes de onda unido con el mecanismo de giro del prisma está graduado en unidades relativas. Por eso, de ordinario, conviene calibrar previamente este aparato por las longitudes de onda, es decir, relacionar las indicaciones de la escala del tambor con la longitud de onda del haz monocromático a la salida del aparato. Como espectro normal en la región visible y ultravioleta se usa el espectro de radiación de la lámpara de vapor de mercurio, el cual se compone de un pequeño

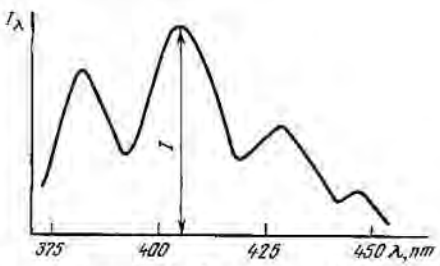


Fig. 19. Espectro de fluorescencia del antraceno

número de líneas intensas. Al registrar el espectro de la lámpara de vapor de mercurio, éste se compara con las indicaciones del instrumento. Es necesario repetir periódicamente semejante calibración de acuerdo con el patrón, ya que en el proceso de trabajo la correspondencia establecida se perturba.

Para obtener los espectros verdaderos de fluorescencia es necesario un tratamiento complementario de los espectros obtenidos con el aparato: una calibración considerando la sensibilidad espectral del aparato, ya que la sensibilidad de los fotomultiplicadores usados y la intensidad lumínica de la parte óptica del instrumento no son iguales para diferentes longitudes de onda. Para la calibración del aparato se utilizan los espectros verdaderos de fluorescencia de una serie de sustancias, citadas en los manuales. El espectro de fluorescencia de una sustancia tal, obtenido con el instrumento, se compara con el espectro verdadero y se determina el coeficiente de conversión para distintas longitudes de onda.

La selección de la concentración de la sustancia a investigar es importante al medir la intensidad de luminiscen-

cia. Es sabido que la absorción de la luz por una capa de solución de l cm de espesor se determina por la ecuación de Lambert—Bouguer—Beer (pág. 11). Para lograr que la absorción de la luz y, por consiguiente, la luminiscencia sean uniformes en todo el espesor de la solución, al medir la luminiscencia se usan soluciones diluidas, cuya densidad óptica no supera 0,1—0,2. Esto permite evitar las dificultades relacionadas con la posible formación de dímeros y la aparición de la luminiscencia de dichos dímeros.

En algunos casos los espectros de absorción y los espectros de luminiscencia de la misma sustancia se superponen algo. A consecuencia de ello, la radiación, pasando de las capas profundas hacia la superficie de la solución, se ve atenuada en la región de ondas cortas del espectro de luminiscencia. Este fenómeno es conocido como *absorción secundaria* o *reabsorción de la luz de luminiscencia*. Para disminuir la influencia de la reabsorción también es necesario trabajar con soluciones diluidas o, en la medida de lo posible, tenerla en cuenta.

Para todas las mediciones de luminiscencia, y sobre todo al medir la luminiscencia en el nitrógeno líquido, es indispensable verificar mediciones de control para tomar en consideración la luminiscencia del solvente, de las paredes de la cubeta y del matraz Dewar. Con este objeto, al investigar soluciones, se mide el espectro del solvente en las mismas condiciones. El espectro, obtenido al medir los solventes, se resta del espectro obtenido en la medición de la solución.

Además de la medición de los espectros de luminiscencia, el estudio de la luminiscencia puede incorporar la medición de los espectros de excitación, de la polarización de la luminiscencia, así como también la determinación del rendimiento cuántico de luminiscencia y del tiempo de vida del estado excitado. Al medir los espectros de luminiscencia se explora la longitud de onda de la luz emitida. Al estudiar los espectros de excitación, por el contrario, el monocromador del analizador se fija a una longitud de onda determinada (por ejemplo, en el máximo del espectro de fluorescencia) y se explora la longitud de onda de excitación.

Es necesario señalar que las rendijas de excitación deben ser bastante estrechas, para obtener un espectro bien resuelto. En este caso la variación de la intensidad de fluorescencia en función de longitud de onda, calibrada teniendo en cuenta la intensidad de la luz de excitación, es el espectro de excitación de dicha luminiscencia.

La determinación de los rendimientos cuánticos absolutos de fluorescencia es una tarea bastante difícil. La misma exige la medición de los cuantos absorbidos y emitidos en toda la región de frecuencias con las correcciones por la luz dispersa, por la absorción reiterada y por los efectos de refracción. En la práctica se usan frecuentemente soluciones de sustancias con un rendimiento cuántico de fluorescencia conocido. Se mide la intensidad de fluorescencia de la solución conocida y de la solución investigada en función de la frecuencia en condiciones absolutamente idénticas. Se trazan las curvas de la variación del número relativo de cuantos emitidos en función de la frecuencia. El área limitada por estas curvas es proporcional al rendimiento cuántico de fluorescencia. Sabiendo el valor correspondiente del rendimiento cuántico para el patrón, se determina el valor del rendimiento cuántico de fluorescencia de la sustancia a investigar.

El tiempo de vida media τ de la molécula excitada desempeña un papel importante en el estudio de los mecanismos de reacción de las moléculas excitadas. El método de impulsos para determinar τ consiste en lo siguiente. La solución de la sustancia fluorescente es irradiada por un impulso corto de luz ($t \approx 2$—4 ns) y se mide la intensidad de fluorescencia en función del tiempo. La intensidad de fluoresconcia $(I_f)_t$ en el momento t después de comenzar las mediciones está ligada con la intensidad de fluorescencia en el momento inicial $(I_f)_0$ por la correlación:

$$\frac{(I_f)_t}{(I_f)_0} = e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad \text{(III.8)}$$

Al medir I_f en distintos momentos de tiempo t y al trazar la curva de $\ln (I_f)_t - t$, se puede obtener la magnitud $1/\tau$ por el valor de la pendiente de la recta. El tiempo de vida media de fluorescencia τ, determinado experimentalmente, es un poco menor que el tiempo de vida natural radiante τ^*, lo cual está relacionado con los procesos no radiantes de dispersión de la energía que compiten con la fluorescencia.

El tiempo natural de vida radiante de fluorescencia τ^* está ligado con el tiempo de vida media τ por la correlación:

$$\tau^* = \frac{\tau}{\varphi_f} \qquad \text{(III.9)}$$

donde φ_f es el rendimiento cuántico absoluto de fluorescencia.

Conociendo φ_f y τ, se puede determinar τ^*.

Otro método de medición del tiempo de vida de fluorescencia es el *método de fases*. Puesto que la fluorescencia emitida se atrasa con respecto a la luz excitante, resulta que al excitar la fluorescencia con una luz pulsatoria, se produce un desfasaje α que se mide experimentalmente y a partir del cual se calcula el tiempo de vida de fluorescencia, unido con ν por la correlación

$$\operatorname{tg} \alpha = \tau 2\pi\nu \qquad \text{(III.10)}$$

donde ν es la frecuencia de modulación de la luz.

En la práctica se usa frecuentemente la relación entre el tiempo de vida radiante del estado excitado y entre el coeficiente experimental de extinción:

$$\tau^* = \frac{3{,}5 \cdot 10^8 \frac{G_2}{G_1}}{\bar{\nu}^2 \int \varepsilon \, d\bar{\nu}} \qquad \text{(III.11)}$$

donde $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$, cm^{-1}; $\frac{G_2}{G_1}$ es el factor estadístico, igual a la unidad para las transiciones singlete-singlete, e igual a tres para las transiciones singlete-triplete.

El valor de la integral es igual al área bajo la curva de absorción, en coordenadas ε y ν. De la ecuación se ve que τ^* es tanto menor cuanto más intensa es la banda de absorción, provocada por la transición a este estado.

Al estudiar los procesos del estado excitado, frecuentemente se investiga la polarización de la luminiscencia. Se puede considerar cada molécula como un contorno vibratorio, o sea, oscilador elemental, que es capaz de absorber y emitir la radiación no sólo con una frecuencia determinada sino también con un plano de vibración determinado. Si la luz que excita la luminiscencia está polarizada, la misma es absorbida en la muestra preferentemente por las moléculas cuyo vector del oscilador elemental es paralelo al vector de las vibraciones electromagnéticas de la radiación excitante. Por esta razón, la luminiscencia también estará polarizada [1].

[1] La fluorescencia emitida perpendicularmente al haz de luz excitante está polarizada incluso si se excita con una luz no polarizada.

El esquema del dispositivo para la medición de la polarización de la luminiscencia es análogo al esquema para medir los espectros de luminiscencia. La diferencia reside en el hecho de que al medir la polarización, en el camino de la luz excitante se coloca ante el objeto un polaroide inmóvil. Por lo tanto, la luminiscencia se excita con una radiación polarizada. En el camino de la luz medida se coloca, detrás del objeto, un polaroide giratorio. Se determina la diferencia de la intensidad de luminiscencia en posición paralela de los polaroides ($I_{\parallel}$) y en posición cruzada de los mismos ($I_{\perp}$). Luego se halla el coeficiente de polarización de luminiscencia de acuerdo con la relación:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \qquad \text{(III.12)}$$

Extinción de la fluorescencia

Al absorber la luz, la molécula pasa del estado electrónico fundamental a un estado excitado. La molécula que ha absorbido un cuanto de luz regresa al estado fundamental, emitiendo luz (fluorescencia), o realiza dicha transición sin radiación (transición no radiante, o extinción interna), o bien sufre una reacción química (extinción externa de fluorescencia). Dichos procesos pueden representarse por el esquema:

$$\text{excitación: } A + h\nu \longrightarrow A^* \qquad \text{(III.13)}$$

$$\text{radiación: } A^* \xrightarrow{k_f} A + h\nu' \qquad \text{(III.14)}$$

$$\text{desactivación no radiante: } A^* \xrightarrow{k_d} A \qquad \text{(III.15)}$$

$$\text{extinción externa: } A^* + Q \xrightarrow{k_Q} B + Q' \qquad \text{(III.16)}$$

$$A^* + Q \xrightarrow{k_Q} B^* + Q' \qquad \text{(III.17)}$$

$$A^* + Q \longrightarrow A_2 \text{ o } AA^* \qquad \text{(III.18)}$$

Antes de la radiación, las moléculas se encuentran en el subnivel vibratorio cero del estado excitado singlete. Por eso el espectro de radiación es una característica de la sustancia y no depende de la longitud de onda de la luz excitante. En ausencia de cualquier sustancia reactiva ajena se establece un estado estacionario, en el cual el proceso (III.13)

es equilibrado por los procesos (III.14) y (III.15). En presencia de un reactivo ajeno Q la molécula excitada A* puede reaccionar antes de emitir la luz. La acción del reactivo Q se reduce a disminuir la intensidad de fluorescencia A. En este caso, si se forma la molécula excitada B*, la intensidad de su fluorescencia va creciendo.

Examinemos con más detalle el esquema citado anteriormente y tratemos de establecer la relación entre la intensidad de fluorescencia y la concentración del extintor. Supongamos que la extinción externa se produce sencillamente por el choque bimolecular de A* con Q. La velocidad de formación de las moléculas excitadas A* por la reacción (III.13) es constante, ya que la intensidad de la luz excitante se mantiene constante. En ausencia de Q, la velocidad total de desaparición de A* en los procesos (III.14) y (III.15) que compiten entre sí es igual a

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = [A^*](k_f + k_d) \qquad \text{(III.19)}$$

y el tiempo de vida media de A* en el estado excitado es igual a

$$\tau_0 = \frac{1}{k_f + k_d} \quad \text{ó} \quad \frac{1}{\tau_0} = k_f + k_d \qquad \text{(III.20)}$$

El rendimiento cuántico de fluorescencia es igual a

$$\varphi_0 = \frac{k_f}{k_f + k_d} \qquad \text{(III.21)}$$

En presencia del extintor Q la fluorescencia va a competir con los procesos (III.16) y (III.17), así como con el (III.15). Entonces la velocidad total de desaparición de A* es igual a

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = [A^*](k_f + k_d + k_Q[Q]) \qquad \text{(III.22)}$$

y el tiempo de vida media es igual a

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_d + k_Q[Q]} \qquad \text{(III.23)}$$

En este caso el rendimiento cuántico de fluorescencia se expresa con la ecuación

$$\varphi = \frac{k_f}{k_f + k_d + k_Q[Q]} \qquad \text{(III.24)}$$

La intensidad de fluorescencia I es proporcional al rendimiento cuántico. Por lo tanto, la relación entre la intensidad de fluorescencia en ausencia del extintor añadido (I_0) y la intensidad de fluorescencia (I) en presencia del extintor con una concentración dada, es igual a la relación de los rendimientos cuánticos de fluorescencia

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\varphi_0}{\varphi} = \frac{k_f + k_d + k_Q[Q]}{k_f + k_d} = 1 + \frac{k_Q[Q]}{k_f + k_d} \qquad \text{(III.25)}$$

Teniendo en cuenta la ecuación (III.20), se puede escribir

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_Q \tau_0 [Q] \qquad \text{(III.26)}$$

Designando $k_Q \tau_0 = k$, obtenemos

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k[Q] \qquad \text{(III.27)}$$

donde

$$k = k_Q \tau_0 = \frac{k_Q}{k_f + k_d} \qquad \text{(III.28)}$$

La correlación (III.27) es conocida como *ecuación de Stern—Volmer*. Esta permite determinar la constante de velocidad de la reacción de extinción k_Q, a partir de los datos de la variación de la intensidad relativa de fluorescencia I/I_0 en función de la concentración del extintor. No es necesario conocer los valores absolutos de intensidad, lo que simplifica mucho las mediciones.

En la deducción de la ecuación citada anteriormente se supuso que la reacción de extinción se ha realizado a un solo choque. En realidad la formación del complejo excitado del choque va en dos direcciones y el esquema general se ve así:

$$\begin{array}{lcl} \text{mecanismo de difusión:} & A + B \underset{k_{-D}}{\overset{k_D}{\rightleftarrows}} A^* \cdot B \xrightarrow{k_2} \text{Producto} \\ & \uparrow h\nu \qquad\qquad \uparrow h\nu_1 \\ \text{mecanismo estático:} & A + B \underset{}{\overset{k_0}{\rightleftarrows}} A \cdot B \end{array} \qquad \text{(III.29)}$$

Este esquema, en lugar de la ecuación (III.27), lleva a otra ecuación para la variación de la intensidad relativa de fluorescencia en función de la concentración

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1 + \gamma k_D \tau_0 C}{1 - \gamma\alpha} \qquad \text{(III.30)}$$

donde τ_0 es el tiempo de vida radiante de A; c es la concentración de B; α es la porción de los complejos A*·B, excitados directamente, la cual es igual a

$$\alpha = \left(1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} \cdot \frac{1}{k_0 c}\right)^{-1} \qquad \text{(III.31)}$$

(aquí ε y ε' son los coeficientes de extinción a las longitudes de onda de excitación de A y A·B, respectivamente); γ es la probabilidad de la reacción durante la vida del complejo excitado para grandes concentraciones del extintor

$$\gamma = \frac{k_2}{k_2 + k_{-D} + \dfrac{1}{\tau_{A\cdot B}} + k_D c \dfrac{\tau_0}{\tau_{A\cdot B}}} \qquad \text{(III.32)}$$

donde $\tau_{A\cdot B}$ es el tiempo de vida radiante del complejo A*·B.

Existen dos casos extremos. A una alta concentración de equilibrio de A*·B puede predominar **la extinción estática**; entonces $\alpha = 1$ y el valor límite de $\frac{I_0}{I}$ a altas concentraciones del extintor es igual a

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_2 \tau_{A\cdot B} \qquad \text{(III.33)}$$

Por otra parte, la **extinción por difusión** predominará a concentración baja de A*·B y a extinción eficaz en los solventes de moderada viscosidad. Entonces se puede despreciar la magnitud $\gamma\alpha$, y la ecuación (III.30) se reduce a la ecuación de Stern—Volmer:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \gamma k_D \tau_0 c \qquad \text{(III.34)}$$

Aquí la constante k_Q está sustituida por γk_D que puede hallarse de los datos experimentales a partir de la dependencia $\frac{I_0}{I}$ respecto de [Q], y luego puede determinarse γ, comparando con el valor de k_D, calculado a base de la teoría de difusión.

Algunos ejemplos de aplicación de la fluorescencia

Examinemos varios tipos de reacciones de moléculas excitadas, para el estudio de los cuales es muy apropiada la medición de la fluorescencia.

1. Formación de complejos en estado electrónico excitado

La variación de la densidad electrónica en estado de excitación conduce a un aumento de la capacidad de la molécula para formar complejos. En casos aislados estos complejos se transforman en productos estables y el proceso completo se asemeja a un proceso de adición. Así, por ejemplo, el fenómeno bien conocido de la formación de los dímeros durante la irradiación del antraceno transcurre, por lo visto, con la formación de un complejo intermedio entre la molécula excitada y la no excitada:

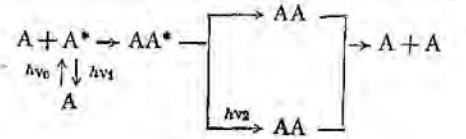
$$\begin{array}{c} A + A^* \rightarrow AA^* \rightarrow AA \\ h\nu_0 \uparrow\downarrow h\nu_1 \\ A \end{array}$$

El dímero excitado no acusa fluorescencia debido a la fuerte extinción intramolecular en el complejo.

En el caso del naftaleno es conocida la formación de los llamados *exímeros* que son complejos de moléculas excitadas y no excitadas. Pero estos complejos son inestables, y por lo tanto se desintegran de nuevo, dando las moléculas iniciales

$$\begin{array}{ccc} A + A^* \rightarrow AA^* \rightarrow & A & + A \\ h\nu_0 \downarrow\uparrow h\nu_1 & \downarrow\uparrow & h\nu_2 \\ A & A & + A \end{array}$$

Especialmente demostrativa es la formación del complejo en el estado excitado en el caso del pireno. La fluorescencia del pireno sufre un desplazamiento espectral al aumentar la concentración. Desaparece el espectro característico del pireno en soluciones diluidas (máximo cerca de 25 700 cm^{-1}) y aparece un nuevo espectro en la región de ondas largas (máximo cerca de 20 900 cm^{-1}). Esto ocurre debido a la formación del complejo (exímero) pireno—pireno excitado:



La irradiación de los hidrocarburos aromáticos en presencia de las aminas alifáticas o aromáticas conduce a la aparición de una nueva banda de ondas largas en el espectro de fluorescencia del hidrocarburo. Dicha banda pertenece al complejo excitado con el transporte de carga (CTC) de hidrocarburo con amina

$$\begin{array}{l} Ar^*H + NH_2R \rightleftarrows (ArH^{-\delta} \ldots \overset{+\delta}{N}H_2R)^* \\ h\nu_0 \uparrow\downarrow h\nu_1 \qquad\qquad \Big| \\ ArH \xleftarrow{\qquad h\nu_2 \qquad} \Big| \end{array}$$

En la actualidad se conocen complejos semejantes para el naftaleno, el antraceno, el pireno, el perileno y para otros

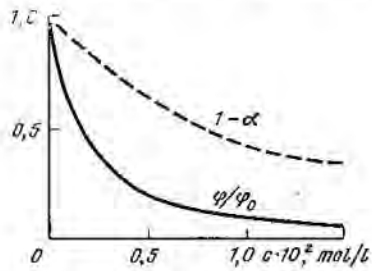


Fig. 20. Intensidad relativa de la fluorescencia φ/φ_0 del 3-hidroxipireno en el metilciclohexano a 20° C en función de la concentración de la piridina; $1 - \alpha$, según la ecuación (III.31); $K = 220$ l/mol, $\varepsilon'/\varepsilon = 0{,}69$

hidrocarburos aromáticos con la dietilamina, la trietilamina, con derivados de la anilina y con algunas otras aminas.

El enlace de hidrógeno es una variedad de los complejos que se forman en el estado excitado. Los espectros de absorción de los complejos con enlace de hidrógeno están desplazados hacia la región de ondas largas en comparación con los compuestos no enlazados, y el rendimiento cuántico de fluorescencia disminuye con la formación del enlace de hidrógeno. Esto permite determinar las constantes de velocidad de las reacciones de formación del enlace de hidrógeno en estado excitado. La comparación de la magnitud $1 - \alpha$, que caracteriza el enlace de hidrógeno en el estado fundamen-

tal, y del rendimiento cuántico relativo $\frac{\varphi}{\varphi_0}$ caracteriza la formación del enlace de hidrógeno directamente en estado excitado (fig. 20).

2. Reacciones ácido-base de las moléculas excitadas

Con la excitación de los compuestos orgánicos sus propiedades ácido-básicas varían considerablemente. Algunos

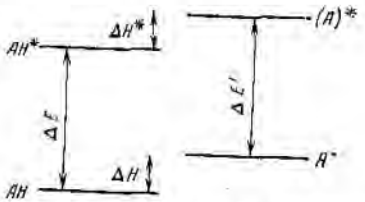


Fig. 21. Diagrama simplificado de los niveles energéticos

compuestos en estado excitado se convierten en ácidos más fuertes, otros se transforman en bases más fuertes:

$$AH \overset{K_{bas}}{\rightleftharpoons} A^- + H^+$$

$$A^*H \overset{K^*}{\rightleftharpoons} (A^-)^* + H^+$$

Habitualmente se admite caracterizar la fuerza del ácido con la magnitud pK

$$pK_{bas} = -\log K_{bas} \quad pK^* = -\log K^*$$

De la fig. 21 se ve que

$$\Delta H - \Delta H^* = \Delta E - \Delta E' \qquad \text{(III.35)}$$

es decir, la entalpía molar de la reacción en estado excitado ΔH^* se distingue de la entalpía molar de la reacción en estado fundamental ΔH en una magnitud que se determina por el desplazamiento de las frecuencias de las bandas de ondas largas de los espectros de absorción de AH y de A^-. Si se supone que las variaciones de la entropía de la reacción en el estado fundamental y en el estado excitado son iguales,

entonces, de la ecuación (III.35) resulta

$$\ln \frac{K^*}{K_{bas}} = \frac{\Delta E - \Delta E'}{RT} = \frac{hc}{kT} \Delta \nu \qquad \text{(III.36)}$$

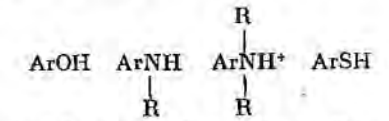
donde R es la constante de los gases; h es la constante de Planck; c es la velocidad de la luz; T es la temperatura absoluta, °K; K_{bas}, y K^* son constantes de equilibrio de la reacción en el estado fundamental y en el estado excitado. No es difícil demostrar que

$$pK^* = pK_{bas} - \frac{0{,}625}{T} \Delta \nu \qquad \text{(III.37)}$$

donde $\Delta \nu$ es el desplazamiento espectral que ocurre en la disociación ácida de los compuestos aromáticos, cm^{-1}.

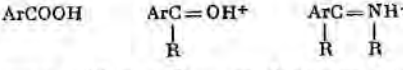
De acuerdo con los desplazamientos espectrales que se observan habitualmente en la disociación ácida de los compuestos aromáticos, éstos se dividen en dos grupos:

Grupo I:



Para este grupo de compuestos $pK^* < pK_{bas}$, es decir, los compuestos de los tipos señalados en estado excitado son ácidos más fuertes que en estado fundamental.

Grupo II:



Para este grupo $pK^* > pK_{bas}$, es decir, en estado excitado ellos se transforman en ácidos menos fuertes que en estado fundamental. La experiencia constata que la diferencia entre las fuerzas de los ácidos en estado fundamental y en estado excitado puede alcanzar seis y más órdenes, por eso las moléculas excitadas pueden acusar reacciones que en el estado fundamental no se producen en absoluto o transcurren en un grado insignificante. Como resultado del crecimiento de las propiedades ácidas de los compuestos del primer grupo, el equilibrio ácido-base en el estado excitado

$$Ar^*H \cdot H_2O \underset{\leftarrow}{\overset{K^*}{\rightleftharpoons}} A^{*-} + H_3O^+$$

se establece con el pH mucho menor que el pK del equilibrio en el estado fundamental. Por ejemplo, esto explica, por lo visto, la aparición de la fluorescencia de la forma disociada del 2-naftol (fig. 22).

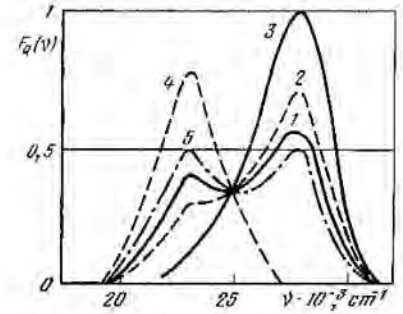


Fig. 22. Espectros de fluorescencia del 2-naftol en agua a 25° C: *1*, pH = 5—6; *2*, $HClO_4$ 0,004 M; *3*, $HClO_4$ 0,15M; *4*, NaOH 0,02M; *5*, $NaOOCCH_3$ 0,02M + CH_3COOH 0,002 M (pH = 5—7)

Para los compuestos del segundo grupo la acidez del solvente necesaria para la aparición de la fluorescencia de la forma protonada es mucho menor que la acidez necesaria

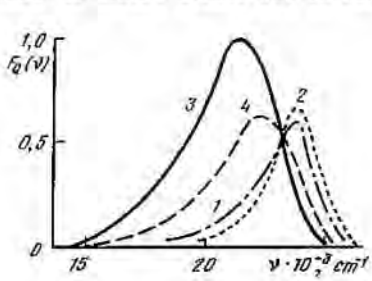


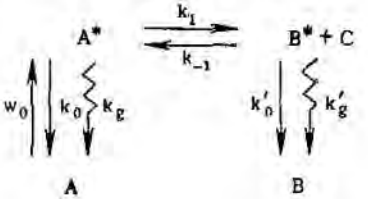
Fig. 23. Espectros de fluorescencia de la acridina en agua a 25° C: *1*, pH = 8—9; *2*, NaOH 0,05 M; *3*, $HClO_4$ 0,005 M; *4*, NH_4ClO_4 0,3 M + NH_3 0,03 M (pH = 8,4)

para obtener los espectros de absorción de la correspondiente forma protonada. Por ejemplo, la fluorescencia del catión de la acridina aparece en soluciones neutras y débilmente

alcalinas de acridina, mientras que la forma protonada todavía no se reconoce en los espectros de absorción (fig. 23). Esto indica el establecimiento del siguiente equilibrio en estado excitado:

$$A^* \cdot H_2O \overset{K^*}{\rightleftharpoons} A^*H^+ + OH^-$$

El valor del pK de los estados excitados puede ser calculado no solamente por la ecuación (III.37). Conociendo los rendimientos cuánticos relativos de fluorescencia de la molécula neutra y del ion correspondiente, es posible calcular el pK del estado excitado y determinar la constante de velocidad de ionización (el llamado método de Förster). Como ejemplo examinemos el esquema cinético:



No es difícil escribir las ecuaciones de las concentraciones estacionarias para las moléculas excitadas:

$$w_0 + k_{-1}[B^*][C] = [A^*](k_0 + k_g + k_1)$$
$$[A^*]k_1 = [B^*](k'_0 + k'_g + k_{-1}[C]) \qquad \text{(III.39)}$$

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia de los compuestos A y B que están en estado individual se determinan así:

$$\varphi_0 = \frac{k_0}{k_0 + k_g} \quad \varphi'_0 = \frac{k'_0}{k'_0 + k'_g} \qquad \text{(III.40)}$$

Al establecerse el equilibrio (III.40) los rendimientos cuánticos de fluorescencia de A y B se determinan como

$$\varphi = \frac{k_0[A^*]}{w_0} = \frac{k_0}{k_0 + k_g + k_1 - k_{-1}[C]\dfrac{[B^*]}{[A^*]}}; \qquad \text{(III.41)}$$

$$\varphi' = \frac{k'_0[B^*]}{w_0} = \frac{k'_0\dfrac{[B^*]}{[A^*]}}{k_0 + k_g + k_1 - k_{-1}[C]\dfrac{[B^*]}{[A^*]}}.$$

Al determinar a partir de (III.39) la relación $\frac{[B^*]}{[A^*]}$, y poniéndola en la ecuación (III.41) obtenemos para el rendimiento cuántico relativo de fluorescencia de A

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{1 + k_{-1}[C]/(k_0' + k_g')}{1 + k_1/(k_0 + k_g) + k_{-1}[C]/(k_0' + k_g')} \qquad \text{(III.42)}$$

Tomando que

$$\tau_0 = \frac{1}{k_0 + k_g} \quad \text{y} \quad \tau_0' = \frac{1}{k_0' + k_g'},$$

donde τ_0 es el tiempo de vida de la molécula excitada A*, y τ_0' es el tiempo de vida de la molécula excitada B*, obtenemos como resultado el rendimiento cuántico relativo de fluorescencia de A

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{1 + k_{-1}\tau_0'[C]}{1 + k_1\tau_0 + k_{-1}\tau_0'[C]} \qquad \text{(III.43)}$$

y el rendimiento cuántico relativo de fluorescencia de B

$$\frac{\varphi'}{\varphi_0'} = \frac{k_1\tau_0}{1 + k_1\tau_0 + k_{-1}\tau_0'[C]} \qquad \text{(III.44)}$$

Al dividir (III.43) por (III.44), obtenemos

$$\frac{\varphi\varphi_0'}{\varphi_0\varphi'} = \frac{1}{k_1\tau_0} + \frac{1}{k^*} \cdot \frac{\tau_0'}{\tau_0}[C] \qquad \text{(III.45)}$$

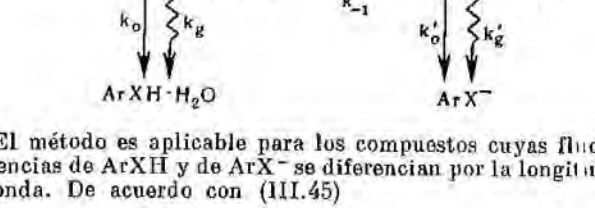
donde $k^* = \frac{k_1}{k_{-1}}$. Los valores del pK calculados a partir de las ecuaciones (III.37) y (III.45) se dan en la tabla 10.

Tabla 10

Constantes de equilibrio de algunos derivados del naftaleno

Derivados del naftaleno	pK_{bas}	$\Delta\tilde{\nu} \cdot 10^3$, cm^{-1}	pK^*	
			de la ecuación (III.37)	de las mediciones cinéticas
1-naftol	9,23	3,45	2,0±0,3	2,5[1]
2-naftol	9,46	3,3	2,5±0,3	2,81±0,03
1-naftilamina	4,0	—	—	−2
2-naftilamina	4,1	—	—	−2[1]
Acido 1-naftoico	3,7	—	—	10-12
Acido 2-naftoico	4,2	—	—	10-12

Como un ejemplo más concreto, examinemos la determinación de la constante de disociación y de las constantes de ionización del 2-naftol (en el caso general de los compuestos aromáticos del tipo ArXH, donde X es O, N, S). La ionización es una reacción rápida que puede competir exitosamente con los procesos de desactivación de las moléculas excitadas. El esquema cinético de la reacción en forma general se escribe así:



El método es aplicable para los compuestos cuyas fluorescencias de ArXH y de ArX^- se diferencian por la longitud de onda. De acuerdo con (III.45)

$$\frac{\varphi\varphi_0'}{\varphi_0\varphi'} = \frac{1}{k_1\tau_0} + \frac{1}{k^*} \cdot \frac{\tau_0'}{\tau_0} [H_3O^+]$$

Al hallar la variación de la relación de los rendimientos cuánticos relativos de fluorescencia de la forma disociada y de la forma no disociada en función de la concentración de los iones de hidrógeno, se puede determinar gráficamente la magnitud de $k_1\tau_0$ y de $\frac{1}{k^*} \cdot \frac{\tau_0'}{\tau_0}$.

Con este fin se miden los espectros de fluorescencia de la sustancia a investigar en soluciones con distintos valores del pH (para 2-naftol, con los valores del pH de 0; 3; 3,5; 4; 13,5) a la misma longitud de onda de la luz excitante (la concentración de la sustancia a investigar y el ancho de la rendija han de permanecer invariables para todas las mediciones de una misma forma).

De los espectros de fluorescencia obtenidos se determina la relación $\frac{I}{I_0} \cdot \frac{I_0'}{I} = \frac{\varphi\varphi_0'}{\varphi_0\varphi'}$ y se calculan las constantes k^* y k' a condición de que $\tau_0' = \tau_0$.

De modo análogo pueden determinarse las constantes de ionización y las constantes de disociación del 1-naftol, de la 1-naftilamina, de la 2-naftilamina y de otros compuestos semejantes.

3. *Análisis cuantitativo*

El método luminiscente puede usarse para determinar la concentración de las sustancias luminiscentes. La intensidad de luminiscencia I es proporcional a la intensidad de la luz excitante I_0, a la absorción α y al rendimiento cuántico de luminiscencia φ:

$$I = KI_0\alpha\varphi \qquad \text{(III.46)}$$

donde K es el coeficiente de proporcionalidad.

Para determinar la concentración de una sustancia a partir de su luminiscencia se compara la intensidad de luminiscencia de la sustancia en cuestión con la luminiscencia de la solución patrón siendo invariables las rendijas. A pequeñas concentraciones la absorbancia de la solución es proporcional a la concentración de la sustancia luminiscente:

$$\alpha \approx D \approx c \quad I \approx c \quad c_x = c_{\text{pat}} \frac{I_x}{I_{\text{pat}}} \qquad \text{(III.47)}$$

Aquí c_x y c_{pat} son las concentraciones de la sustancia a investigar y del patrón; I_x e I_{pat} son las intensidades de sus luminiscencias.

Es indispensable señalar que un método semejante es aplicable solamente a concentraciones de sustancia pequeñas. Para comprobar si las mediciones se verifican con concentraciones lo suficientemente pequeñas, se puede diluir la solución a investigar al doble y asegurarse de que la intensidad de la luminiscencia ha disminuido también dos veces. Para soluciones más concentradas es necesario usar el método de dilución o hacer las mediciones en capas finas.

En la práctica, frecuentemente, se necesita medir la luminiscencia de una sustancia en presencia de otro componente que absorbe la luz. La presencia de este segundo componente puede llevar a la absorción de la luz excitante (el llamado *efecto de pantalla*) y de la luz de luminiscencia (reabsorción), y de tal modo hacer disminuir la intensidad de la luminiscencia y deformar su espectro.

Además, en algunos casos tienen gran importancia los procesos de transmisión de energía sin radiación, los cuales pueden provocar la extinción de la fluorescencia de la sustancia a investigar. La intensidad de la luminiscencia de una sustancia en una mezcla es proporcional a la cantidad de luz absorbida por dicha sustancia. La fracción de la absorbancia que corresponde a cada componente del sistema

A + B es igual a

$$\frac{D_A}{D_A+D_B} \quad y \quad \frac{D_B}{D_A+D_B}$$

donde D_A y D_B son las densidades ópticas de las sustancias A y B, respectivamente. Si la absorbancia de todo el sistema es igual a α, la intensidad de luminiscencia de A es igual a

$$I_A = kI_0\alpha \frac{D_A}{D_A+D_B} \qquad \text{(III.48)}$$

Examinemos dos casos:

1) $D_{AB} < 0{,}1-0{,}2$, entonces

$$\alpha \sim (D_A + D_B) \quad y \quad I_A = kI_0 D_A$$

Por consiguiente, cuando las absorbancias de la mezcla son pequeñas la intensidad de luminiscencia de la sustancia a investigar no depende de la presencia de otras sustancias y es proporcional a su concentración. En este caso el análisis luminiscente se realiza al igual que en el caso de soluciones puras, es decir, por comparación con el patrón.

2) A la absorción total de la luz $\alpha = 1$ (a $D_{AB} > 1{,}8-2$)

$$I_A = kI_0 \frac{D_A}{D_A+D_B} \qquad \text{(III.49)}$$

En este caso se puede usar la fórmula deducida para determinar cantidades pequeñas de sustancia luminiscente sobre un fondo de gran absorbancia general de la mezcla.

En las investigaciones luminiscentes, los espectros de luminiscencia de los componentes de la mezcla de dos sustancias frecuentemente se superponen entre sí, y, por tanto, para el análisis cuantitativo es necesario descomponer el espectro total en sus partes integrantes. Con este fin se deben tomar tres espectros: el espectro de la mezcla a investigar y el espectro de cada sustancia por separado (espectros de las soluciones patrón). Introduzcamos las siguientes designaciones:

	λ_1	λ_2
Intensidad de luminiscencia del componente A en la solución patrón	I'_A	I''_A
Lo mismo para el componente B	I'_B	I''_B
Intensidad de luminiscencia de la mezcla	I'	I''
Intensidad de luminiscencia del componente A en la mezcla	$K_A I'_A$	$K_A I''_A$
Lo mismo para el componente B	$K_B I'_B$	$K_B I''_B$

Las magnitudes K_A y K_B expresan la correlación de la intensidad de luminiscencia del componente dado en la mezcla y en la solución patrón para cualquier longitud de onda.

La intensidad de luminiscencia de la mezcla de dos sustancias luminiscentes a cada longitud de onda es la suma de las intensidades de sus componentes, es decir,

$$I' = K_A I'_A + K_B I'_B; \quad I'' = K_A I''_A + K_B I''_B \qquad (III.50)$$

De aquí

$$K_A = \frac{I' I''_B - I'' I'_B}{I'_A I''_B - I''_A I'_B} \qquad K_B = \frac{I'' I'_A - I' I''_A}{I'_A I''_B + I''_A I'_B} \qquad (III.51)$$

Multiplicando la intensidad de luminiscencia de A en la solución patrón por el coeficiente K_A se obtiene la intensidad de luminiscencia de A en la mezcla. Análogamente se obtiene la intensidad de luminiscencia de B en la mezcla.

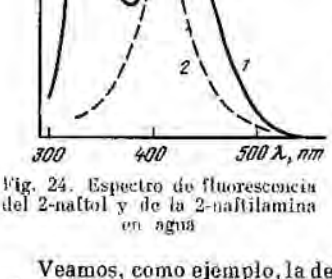


Fig. 24. Espectro de fluorescencia del 2-naftol y de la 2-naftilamina en agua

A veces, en lugar de descomponer el espectro de fluorescencia de la mezcla en sus partes integrantes, conviene medir la fluorescencia de la mezcla de dos sustancias en condiciones de buena separación de los espectros de fluorescencia de los componentes.

Veamos, como ejemplo, la determinación de las concentraciones del 2-naftol y de la 2-naftilamina mezclados en solución acuosa. Ya que el 2-naftol en estado excitado llega a ser un ácido más fuerte, su espectro de fluorescencia en solución acuosa tiene dos bandas:

1) $\lambda_{máx} = 360$ nm, lo que corresponde a la forma no ionizada;

2) $\lambda_{máx} = 425$ nm, lo que corresponde a la forma ionizada del 2-naftol.

La 2-naftilamina en estado excitado es un ácido muy débil, por eso su espectro de fluorescencia presenta una sola

banda de $\lambda_{máx} = 415$ nm que pertenece a la forma no ionizada (fig. 24).

De la fig. 24 se ve que es difícil identificar por separado, en agua pura, el 2-naftol y la 2-naftilamina mezclados por los espectros de fluorescencia. Otro cuadro se obtiene en solución alcalina. En la solución acuosa de NaOH 2 N todas las moléculas del 2-naftol se encuentran en forma ionizada ya en el estado electrónico fundamental. Por eso el espectro

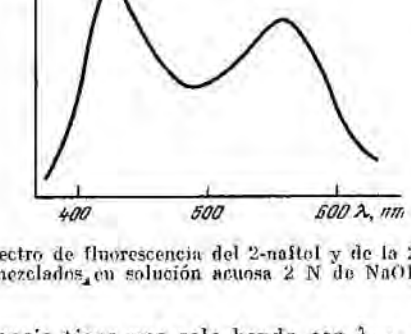


Fig. 25. Espectro de fluorescencia del 2-naftol y de la 2-naftilamina mezclados en solución acuosa 2 N de NaOH

de fluorescencia tiene una sola banda con $\lambda_{máx} = 425$ nm. La 2-naftilamina en el estado fundamental se presenta en la solución alcalina en forma no ionizada. En el estado excitado, gracias al aumento de las propiedades ácidas, todas las moléculas de la 2-naftilamina existen en forma ionizada:

$$C_{10}H_7^*NH_2 \overset{h^*}{\rightleftarrows} C_{10}H_7^*NH^- + H^+$$

Esto corresponde a la aparición de una nueva banda en el espectro de fluorescencia ($\lambda_{máx} = 550$ nm), la cual está bien separada de la banda de fluorescencia de la forma ionizada del 2-naftol (fig. 25).

El método de mediciones consiste en lo siguiente. Se miden los espectros y las intensidades de fluorescencia de la solución a investigar y de las soluciones patrón del 2-naftol y de la 2-naftilamina (10^{-4} mol/l) que contienen NaOH en una concentración de 2 mol/l a $\lambda_{exc} = 350$ nm.

Las concentraciones del 2-naftol y de la 2-naftilamina se calculan por las fórmulas:

$$c_{naftol} = c_1 \frac{I'_x}{I'_{pat}}$$

$$c_{naftilamina} = c_2 \frac{I''_x}{I''_{pat}}$$

donde I'_{pat} es la intensidad de fluorescencia a $\lambda = 425$ nm en la solución patrón del 2-naftol; I''_{pat} es la intensidad de fluorescencia a $\lambda = 550$ nm en la solución patrón de la 2-naftilamina; I'_x es la intensidad de fluorescencia a $\lambda = 425$ nm; I''_x es la intensidad de fluorescencia a $\lambda = 550$ nm en la mezcla a investigar.

Al realizar las mediciones, es necesario tener en cuenta que la densidad óptica de la solución alcalina de la mezcla no debe sobrepasar 0,2.

Con ayuda del método luminiscente se puede seguir la cinética de la reacción. Especialmente conviene hacerlo, cuando el compuesto inicial no presente fluorescencia, mientras que los dos o más productos que se obtienen la presentan en unas regiones diferentes del espectro.

Bibliografía

Básica

1. **Coldin E. F.** Fast Reaction in Solution. Oxford, 1964.
2. «Люминесцентный анализ». Под редакцией **М. А. Константиновой-Шлезингер**, Физматгиз, М., 1961. («Análisis fluorimétrico». Bajo la redacción de **M. A. Konstantínova-Shlézinger**. Fizmatgiz, Moscú, 1961; en ruso).
3. **Turro N. J.** Molecular Photochemistry. N. Y.—Amsterdam, 1965.

Complementaria

1. **Владимиров Ю. И.** Фотохимия и люминесценция белков. Изд-во «Наука», М., 1965. (**Vladímirov I.** Fotoquímica y luminiscencia de proteínas. Editorial «Naúka», Moscú, 1965; en ruso).
2. **Calvert J. G., Pitts J. N.** Photochemistry. N. Y.—London—Sydney, 1966.
3. **Теренин А. Н.** Фотоника молекул красителей. Изд-во «Наука», М., 1967. (**Terenin A. N.** Fotónica de las moléculas de colorantes. Editorial «Naúka», Moscú, 1967; en ruso).
4. «Fluorescence», Ed. by G. G. Guilbault. N. Y., 1967.
5. Lippert E. Z. Anal. Chem. 1959, 170, 1.
6. Weller A. Progress in Reaction Kinetics, 1, Pergamon Press, 1961, p. 187.

Capítulo IV

Quimioluminiscencia

En una serie de las reacciones químicas, habitualmente exotérmicas, unos compuestos intermedios o los productos pueden formarse en el estado excitado. En el caso de que una molécula excitada se desactiva emitiendo un cuanto de luz, se observa un fenómeno llamado *quimioluminiscencia*. La intensidad de la radiación está relacionada con la velocidad de la reacción química que condiciona la radiación, y la composición espectral de la luminiscencia está relacionada con la energética del acto elemental y con la naturaleza de la partícula excitada. El método quimioluminiscente del estudio de la cinética de las reacciones químicas (junto con otros métodos) puede ser especialmente adecuado para las investigaciones de las etapas intermedias que se desarrollan con formación de moléculas excitadas.

Naturaleza de la quimioluminiscencia

El fenómeno de quimioluminiscencia se distingue de la fotoluminiscencia sólo por la naturaleza de la etapa de formación de las partículas excitadas. Mientras que en el caso de la fotoluminiscencia una molécula pasa al estado excitado, absorbiendo la energía de radiación incidente, en el caso de la quimioluminiscencia esta transición ocurre a costa de la transformación de la energía de un acto químico elemental en energía de excitación.

El esquema elemental de una reacción acompañada de quimioluminiscencia se puede escribir así:

a) $A + B \rightarrow P^*$, reacción

b) $P^* \rightarrow P + h\nu$, quimioluminiscencia

c) $P^* \rightarrow P$, desactivación no radiante, transferencia de energía a otra molécula, etc. Aquí A y B son los reactivos iniciales; P* es la molécula del producto en estado electrónico excitado; P es la molécula del producto en estado fundamental.

La fig. 26 representa el sistema de curvas potenciales correspondientes a este proceso. La curva *1* caracteriza la variación de la energía potencial cuando los reactivos A y B se acercan; la curva *2* corresponde al estado electrónico fundamental del producto P, la curva *3* corresponde al primer estado excitado de P*.

Una parte de las moléculas del producto puede formarse con cierta probabilidad en el estado vibratorio excitado del

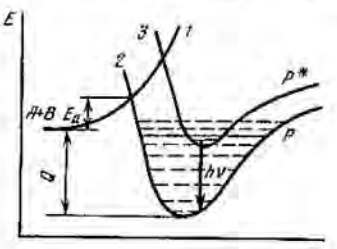


Fig. 26. Esquema de las curvas potenciales correspondientes al tipo elemental de las reacciones quimioluminiscentes: *1*, variación de la energía potencial al acercarse los reactivos A y B; *2*, estado electrónico fundamental del producto P; *3*, primer estado excitado P*; E_a energía de activación; *Q*, efecto térmico de la reacción; *hv*, energía de quimioluminiscencia; *r*, coordenada de la reacción

nivel electrónico fundamental. Si en el estado electrónico excitado se tienen niveles vibratorios con energía apropiada, la molécula puede pasar al estado electrónico excitado P*.

La intersección de la curva potencial *1* con la curva *3*, es más probable, en este caso la molécula del producto puede formarse en estado electrónico excitado. Esto se realiza, si está prohibida (por la simetría o por el carácter de multiplete) la formación del producto no excitado por la curva *2*.

La conducta ulterior de la partícula excitada no depende del mecanismo de su formación. Es posible la extinción física o química de luminiscencia, la transferencia de energía a otras partículas o la desactivación intramolecular no radiante. Si el tiempo de vida de la partícula excitada es corto en comparación con el tiempo de relajación para el exceso de energía, es posible una desactivación con emisión de un cuanto *hv*, representada por la flecha en la fig. 26, es decir, la quimioluminiscencia. La quimioluminiscencia

puede ser fluorescencia o fosforescencia en dependencia del mecanismo de formación y de la naturaleza de la partícula a excitar.

Como se ve de la fig. 26, la energía de un cuanto de quimioluminiscencia es igual a

$$h\nu \leqslant E_a + Q$$

donde E_a es la energía de activación y Q es el calor que se libera en el acto elemental. Por lo tanto, la quimioluminiscencia ha de observarse en el intervalo correspondiente de longitudes de onda. En ciertas reacciones en fase gaseosa se observa la quimioluminiscencia infrarroja que corresponde a la excitación vibratoria de las moléculas. En las reacciones en fase líquida la energía de excitación vibratoria se dispersa muy rápidamente. La quimioluminiscencia que se observa corresponde habitualmente a la radiación del nivel vibratorio cero del estado electrónico excitado y se encuentra en la región visible y, menos frecuentemente, en la región ultravioleta.

Relación de la quimioluminiscencia con la cinética de las reacciones químicas

Según el esquema de reacción, representado en la pág. 89, la intensidad de radiación observada durante la reacción, tiene que ser proporcional a la velocidad de formación del producto excitado P*:

$$I = \eta_P \eta_l w = \eta k_a [A] [B] \qquad (IV.1)$$

donde I es la intensidad de la quimioluminiscencia, fotón/cm^3·s; w es la velocidad de la reacción, molécula/cm^3·s; η_P es el rendimiento de las moléculas excitadas del producto, es decir, la relación entre el número de moléculas excitadas y la cantidad total del producto; η_l es el rendimiento cuántico de luminiscencia, es decir, la relación entre el número de moléculas excitadas que se desactivan con emisión de luz y el número total de moléculas excitadas, $\eta = \eta_P \eta_l$; k_a es la constante de velocidad de la reacción (a).

Conviene hacer notar que el rendimiento total de quimioluminiscencia, habitualmente, es muy pequeño: 10^{-8}—10^{-10} y hasta 10^{-15}. En pocos casos el mismo alcanza unos porcientos. La causa de esto puede ser, por un lado, la pequeña probabilidad de formación de moléculas excitadas del producto, sobre todo, en la fase líquida. Esta probabilidad

disminuye, cuando en la reacción se forman varias moléculas diferentes. Por otro lado, el rendimiento de luminiscencia η_l habitualmente es pequeño también, ya que los procesos de desactivación no radiante: extinción, desactivación interna, etc., compiten felizmente con la primera.

La ecuación (IV.1) muestra, que la intensidad de quimioluminiscencia está relacionada directamente con la velocidad de reacción, en que se forma la partícula excitada. De esta manera, la variación de la intensidad de luminiscencia y su dependencia de temperatura da información sobre la cinética y sobre el mecanismo de la reacción. El estudio de la cinética de la reacción puede realizarse por distintos métodos:

1) se mide la variación de la intensidad de quimioluminiscencia de la propia reacción a estudiar en función del tiempo;

2) al sistema se le añade una sustancia con gran rendimiento de luminiscencia, y se mide su quimioluminiscencia que surge como resultado de la transmisión de energía; en este caso la propia reacción a estudiar puede ser no acompañada de quimioluminiscencia;

3) al sistema se le añade una sustancia muy luminiscente que puede entrar en la reacción quimioluminiscente con uno de los componentes del sistema, por ejemplo, con el producto; en este caso la reacción a estudiar también puede ser no acompañada por quimioluminiscencia.

El método quimioluminiscente del estudio de la cinética de las reacciones químicas es sencillo en cuanto a los aparatos y no complica el curso del proceso con cualesquiera influencias exteriores. A la sensibilidad que poseen los fotomultiplicadores modernos que registran la radiación, es posible realizar el estudio de numerosas reacciones de luminiscencia débil. Conviene señalar, sin embargo, que la quimioluminiscencia es un fenómeno complejo, relacionado tanto con la reacción química, como con los procesos físicos de excitación y de transmisión de energía, y puede ser aprovechada para el estudio de la cinética y del mecanismo de reacción solamente en combinación con otros métodos independientes de investigación.

En los últimos tiempos ha comenzado a desarrollarse la *espectroscopia quimioluminiscente*: el estudio de los espectros de luminiscencia que acompaña la reacción química. Este método exige la aplicación de aparatos especiales: espectrómetros de alta sensibilidad y de gran luminosidad del obje-

tivo. Dicho método puede dar una información valiosa sobre la naturaleza de las partículas excitadas que participan en la reacción y, por lo tanto, sobre el mecanismo de los actos elementales, responsables de la radiación.

Reacciones acompañadas de quimioluminiscencia

En la actualidad se conoce un gran número de reacciones, acompañadas de quimioluminiscencia. En fase gaseosa éstas son fundamentalmente las llamas frías con participación de los átomos O, H, N, de los radicales OH, NO y otras partículas reactivas. Como ya fue señalado, en la fase gaseosa el estudio de la quimioluminiscencia es posible en la región infrarroja que corresponde a la excitación vibratoria.

En la fase líquida existe una serie de reacciones con quimioluminiscencia intensa, que a veces se ve a simple vista. En lo fundamental, éstas son reacciones de oxidación con participación de oxígeno y de otros oxidantes fuertes, por ejemplo, la oxidación de las hidrazidas de ácidos ftálicos, aminoftálicos, piridincarboxílicos, aromáticos, grasos, y también de los ácidos bencenosulfónicos con el peróxido de hidrógeno, con persulfatos, con el permanganato y con otros oxidantes en un medio alcalino. La reacción de oxidación de la 3-aminoftalhidrazida (luminol) se ha convertido en modelo para el estudio de la quimioluminiscencia en fase líquida; el rendimiento de quimioluminiscencia de esta reacción alcanza el 5%. Una luminiscencia fuerte acompaña la reacción de oxidación de las soluciones alcalinas del N, N-dimetildiacridilio (lucigenina) y de sus derivados con peróxido de hidrógeno y la reacción de oxidación de los reactivos de Grignard con el oxígeno.

En los últimos años se ha conocido un gran número de reacciones de distintos tipos en fase líquida que son acompañadas de quimioluminiscencia débil en la región visible, a saber: descomposición térmica de peróxidos, de hidroperóxidos y de azocompuestos; oxidación de los hidrocarburos y de otros compuestos por el oxígeno; condensación de los cloruros de ácidos con aminas, policondensación (la reacción de síntesis del nylon); destrucción oxidativa del polipropileno; electrólisis del etanol, del ácido acético, de unas sales de ácidos orgánicos, del nitrometano, etc. El rendimiento de la quimioluminiscencia de estas reacciones es del orden de $10^{-8} - 10^{-9}$.

El método quimioluminiscente de estudio de la cinética de las reacciones químicas antes se utilizaba ampliamente en fase gaseosa. En fase líquida el mismo fue usado para el estudio de las reacciones, acompañadas de intensa luminiscencia, de oxidación del luminol y de la lucigenina. En la última década este método fue desarrollado en el Instituto de Física Química de la Academia de Ciencias de la URSS para el estudio de las reacciones con quimioluminiscencia débil: las de desintegración de peróxidos, de hidroperóxidos y de azocompuestos en soluciones; las de oxidación de hidrocarburos iniciadas por hidroperóxidos, y de oxidación inhibida de compuestos orgánicos, etc.

Instalación para el estudio de la cinética de las reacciones por el método de quimioluminiscencia

La instalación para el estudio de la quimioluminiscencia debe satisfacer las siguientes condiciones:

a) relación máxima entre la señal y el ruido al medir los flujos luminosos débiles;

b) concentración máxima de la energía de radiación en el receptor de la luz;

c) posibilidad de registro de la luminiscencia en una región amplia del espectro.

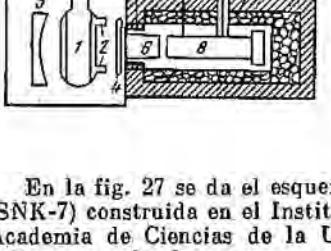


Fig. 27 Esquema de la instalación para el estudio de la quimioluminiscencia

1, recipiente de reacción; *2*, derivaciones al termostato; *3*, espejo de enfoque; *4*, filtro de luz; *5*, cámara de paredes opacas; *6*, conducto de luz; *7*, estufa para calentar el conducto de luz; *8*, fotomultiplicador; *9*, camisa con hielo carbónico para refrigerar el fotomultiplicador; *10*, envuelta de plástico celular; *11*, etapa remota del amplificador de la corriente continua; *12*, amplificador electrométrico; *13*, potenciómetro registrador; *14*, fuente de tensión estabilizada para la alimentación del fotomultiplicador

En la fig. 27 se da el esquema de la instalación CHK-7 (SNK-7) construida en el Instituto de Física Química de la Academia de Ciencias de la URSS.

Para cumplir la primera condición, alrededor del recipiente de reacción *1* se instalan los espejos esféricos *3* que enfocan el flujo luminoso sobre el borde exterior del conduc-

to de luz *6*. El conducto de luz dirige la luz al receptor *8*. Como tal se utiliza en la mayoría de los casos un multiplicador fotoelectrónico. Los fotomultiplicadores ФЭУ-19 (FEU-19) o ФЭУ-29 (FEU-29), utilizados habitualmente, registran la radiación en la región visible (350-700 nm) con un máximo de sensibilidad cerca de 400 nm. Para estudiar la luminiscencia en la región ultravioleta se aplican el ФЭУ-39 (FEU-39) y el ФЭУ-18 (FEU-18). El aumento de sensibilidad de los fotomultiplicadores y el incremento de la relación entre la señal y el ruido se logran por su enfriamiento hasta —60° ó —70° C, lo que es muy importante para medir la quimioluminiscencia débil. En los mejores casos la sensibilidad del fotomultiplicador puede alcanzar 30—50 foton/s por la superficie del fotocátodo (con una constante de tiempo de 30 s). La señal que llega al fotomultiplicador se amplifica por el amplificador electrométrico tipo ЭМУ-3 (EMU-3), ЭМУ-4 (EMU-4) y es registrada por el potenciómetro tipo ЭПП-09 (EPP-09).

Algunos ejemplos del estudio, por medio de la quimioluminiscencia, de la cinética de las reacciones de desintegración térmica

Examinemos la aplicación de la quimioluminiscencia para el estudio de la cinética química, tomando como ejemplo la reacción de la oxidación inhibida de hidrocarburos, cuya cinética ha sido bien estudiada por otros métodos. El esquema de esta reacción en forma general puede ser representado así:

1) iniciación de la cadena $Y \rightarrow \dot{R}$ (a)

2) continuación de la cadena
$$\dot{R} + O_2 \rightarrow \dot{R}O_2 \quad \text{(b)}$$
$$\dot{R}O_2 + RH \rightarrow ROOH + \dot{R} \quad \text{(c)}$$

3) interrupción de la cadena
$$\dot{R} + \dot{R} \rightarrow \text{productos no activos} \quad \text{(d)}$$
$$\dot{R} + \dot{R}O_2 \rightarrow \text{productos no activos} \quad \text{(e)}$$
$$\dot{R}O_2 + \dot{R}O_2 \rightarrow \text{productos no activos} \quad \text{(f)}$$

donde Y es el iniciador; RH es la sustancia a oxidar, $\dot{R}$ y $\dot{R}O_2$ son los radicales de alquilo y de peróxidos.

Entre estas reacciones solamente las reacciones de recombinación de los radicales (d, e, g) son exotérmicas hasta tal grado que sus productos pueden dar una luminiscencia capaz de ser observada en la región visible (a la radiación en la región visible corresponde la energía $\geqslant$40 kcal). En presencia del oxígeno en el sistema existen prácticamente tan sólo los radicales $\dot{R}O_2$, de modo que la intensidad de la quimioluminiscencia será proporcional a la velocidad de recombinación de estos radicales:

$$I = \eta k_f [\dot{R}O_2]^2 \qquad (IV.2)$$

donde $\eta = \eta_p \eta_i$; k_f es la constante de velocidad de la reacción (f).

En las condiciones usadas la reacción se desarrolla en régimen estacionario, es decir, la velocidad de recombinación de los radicales es igual a la velocidad de surgimiento de los mismos w_i:

$$I = \eta w_i \qquad (IV.3)$$

Si la iniciación se realiza a costa de la desintegración del iniciador según una reacción de primer orden, entonces

$$w_i = r k_0 [Y] = r k_0 [Y]_0 e^{-k_0 t} \qquad (IV.4)$$

donde k_0 es la constante de velocidad de la desintegración del iniciador; r es el número de radicales formados en la desintegración de una molécula del iniciador; $[Y]_0$ es la concentración de partida del iniciador.

De las ecuaciones (IV.3) y (IV.4) resulta:

$$I = \eta r a [Y]_0 e^{-k_0 t} e^{-E_a/RT} \qquad (IV.5)$$

donde E_a es la energía de activación de la reacción de desintegración; a es un coeficiente.

De tal modo, la intensidad de la quimioluminiscencia es proporcional a la concentración del iniciador y está ligada con la temperatura por la relación de Arrhenius.

A bajas temperaturas la concentración del iniciador prácticamente no varía en el curso del experimento. La intensidad de la luminiscencia es constante durante un largo tiempo y, de acuerdo con la ecuación (IV.5), depende solamente de la concentración de partida del iniciador:

$$I = \eta r [Y]_0 a e^{-E_a/RT} \qquad (IV.6)$$

A altas temperaturas la concentración del iniciador disminuye, y la intensidad de la quimioluminiscencia I, de acuerdo con la ecuación (IV.5), también decrece en el curso del experimento según la ley exponencial. La constante de

Fig. 28. Vaso de reacción para estudiar las reacciones quimioluminiscentes de oxidación:

1, vaso de reacción; *2*, camisa termostato; *3*, capilar para soplar el oxígeno o el aire; *4*, refrigerante de reflujo

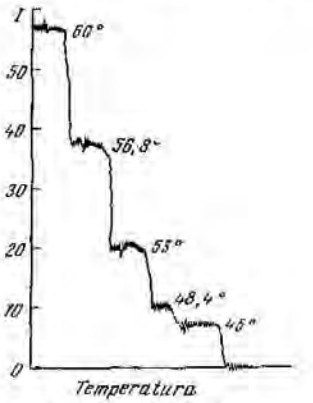


Fig. 29. Variación de la intensidad de la quimioluminiscencia (que acompaña la descomposición del peróxido de acetilo en el clorobenceno) en función de la temperatura

velocidad de desintegración del iniciador puede ser determinada a partir de la curva de la variación de I en función del tiempo.

Midiendo la intensidad de la quimioluminiscencia I a distintas temperaturas, se puede determinar la energía de activación E_a, ya que se conoce que la magnitud η varía poco con el cambio de la temperatura.

El estudio de la reacción de desintegración térmica del peróxido de acetilo en el clorobenceno puede presentarse como un ejemplo concreto. El recipiente de reacción, representado en la fig. 28, se llena con la solución del peróxido de acetilo cuya concentración es de 2 mol/l y se registra la intensidad de la quimioluminiscencia de la solución en el

intervalo de temperaturas de 45—60° C. La fig. 29 muestra los resultados de dichas mediciones. Como se ve, la intensidad de la luminiscencia permanece constante a cada temperatura.

Se puede determinar la energía de activación de la reacción de desintegración térmica del peróxido de acetilo, trazando la variación del log I en función de $1/T$, de acuerdo con la ecuación (IV.6) (el gráfico correspondiente se da en la fig. 30). La energía de activación determinada a partir de

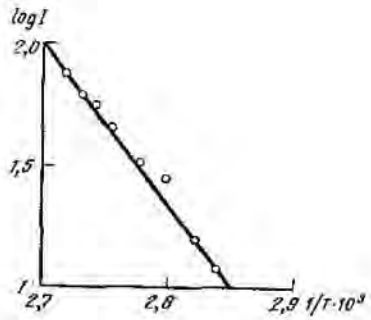


Fig. 30. Variación de la intensidad de la quimioluminiscencia para la reacción de descomposición del peróxido de acetilo en el clorobenceno, en coordenadas de Arrhenius, en función de la temperatura

este gráfico, es igual a 33 kcal/mol, mientras que según los datos de los manuales ésta es igual a 32,3 kcal/mol.

Mediciones análogas pueden ser realizadas en una solución del diciclohexil-peroxidicarbonato en etilbenceno a 40—60° C y del azoisobutironitrilo en etilbenceno a 60—80° C.

Como ejemplo de determinación de las constantes de velocidad y de la energía de activación de desintegración del iniciador a altas temperaturas se puede considerar la reacción de desintegración del azoisobutironitrilo en etilbenceno a 90, 95 y 100° C. Con este fin se registran las curvas de extinción de la quimioluminiscencia en función del tiempo a cada temperatura, y trazando sus anamorfósis semilogarítmicas, se determinan las constantes de velocidad. Luego se determina la energía de activación del proceso de acuerdo con la relación de Arrhenius.

Mediciones semejantes para el peróxido del ácido láurico o del ácido caproico en etilbenceno se hacen a 85—95° C. En este caso para aumentar la intensidad de luminiscencia se puede añadir a la solución 9, 10-dibromantraceno, de modo que su concentración sea de 10^{-4} mol/l. Es necesario usar sustancias escrupulosamente purificadas, ya que las impurezas en concentraciones del orden de 10^{-7} — 10^{-6} mol/l pueden tergiversar los resultados debido a los procesos de transmisión de energía.

Bibliografía

Básica

1. Chemical Applications of Spectroscopy. Ed. by West W. N. Y., 1956.
2. **Шляпинтох В. Я.** и др. Хемилюминесцентные методы исследований медленных химических процессов. Изд-во «Наука», М., 1966. (**Shliapintoj V. Ya.** y otros. Métodos químioluminiscentes de investigación de procesos químicos lentos; Editorial «Naúka», Moscú, 1966; en ruso).

Complementaria

1. **Васильев Р. Ф.** Усп. физ. наук, 1966, 89, 409. (**Vasíliev R. F.** Uspeji fis. naúk, 1966, 89, 409; en ruso).
2. **Васильев Р. Ф.** и др. В сб. «Физические проблемы спектроскопии», т. I. Изд-во АН СССР, М., 1962, стр. 320. (**Vasíliev R. F.** y otros. En la colección «Problemas físicos de espectroscopia», vol. I. Editorial de la Academia de Ciencias de la URSS, Moscú, 1962, p. 320; en ruso).
3. **Васильев Р. Ф.** и др. В сб. «Труды по химии и химической технологии». 1961, 4, 44. Горький. (**Vasíliev R. F.** y otros. En la colección «Trabajos de química y tecnología química», 1961, 4, 44, Gorki; en ruso).
4. **Паписова В. И., Шляпинтох В. Я., Васильев Р. Ф.** Усп. химии, 1965, 34, 1416. (**Papísova V. I., Shliapintoj V. Ya., Vasíliev R. F.** Uspeji jimii, 1965, 34, 1416; en ruso).

Capítulo V

Resonancia paramagnética electrónica

Se denomina *resonancia paramagnética* el fenómeno de la absorción resonante de energía del campo electromagnético alterno por un sistema que incluye partículas (átomos, moléculas, iones) con el momento magnético permanente. Esta absorción induce las transiciones entre los niveles energéticos debidas a la distinta orientación de los momentos magnéticos de las partículas en el espacio.

En los casos en que se observan transiciones entre los niveles energéticos relacionados con la existencia del momento magnético de los núcleos atómicos, la absorción resonante se llama *resonancia magnética nuclear* (RMN). Si la absorción induce las transiciones entre los niveles condicionados por la distinta orientación espacial del momento magnético del electrón, se habla de *resonancia paramagnética electrónica* (RPE). La resonancia paramagnética electrónica fue descubierta por E. K. Zavoyski en la URSS en el año de 1944.

Fundamentos físicos del fenómeno

Paramagnetismo. Un momento magnético (y momento mecánico) permanente lo pueden tener solamente los sistemas atómicos y moleculares que tienen capas electrónicas no saturadas. El momento magnético y el momento mecánico de las capas saturadas siempre es igual a cero. Al tipo de partículas paramagnéticas pertenecen algunos átomos, radicales libres, radicales-iones, iones de los elementos de transición y las moléculas en el estado triplete.

Como ejemplo examinemos el caso más simple del átomo que posee un solo electrón no apareado. Supongamos que el

momento magnético del núcleo de este átomo es igual a cero.

Las propiedades magnéticas de tal átomo se deben a la presencia del electrón no apareado y tienen naturaleza dual. Estas propiedades están relacionadas tanto con el movimiento orbital del electrón, como con el hecho de que posea un momento magnético de spin no compensado.

El electrón que se mueve en el orbital puede ser considerado como una corriente circular que tiene un momento magnético

$$\mu_l = \frac{e}{2c} r^2 \omega$$

donde e es la carga del electrón; c es la velocidad de la luz; ω es la frecuencia circular del movimiento orbital; r es el radio del orbital.

El momento mecánico es igual a $p_l = mr^2\omega$ (aquí m es la masa del electrón).

La relación entre el momento magnético y el momento mecánico que es conocida como *relación giromagnética* o *factor g*, para el magnetismo orbital, es igual a

$$g_l = \frac{\mu_l}{p_l} = \frac{e}{2mc}$$

De este modo, g_l en unidades $e/2mc$ es igual a 1.

Un análisis mecanocuántico riguroso lleva a un valor idéntico para la magnitud g_l. Efectivamente,

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\,\beta; \quad p_l = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$$

aquí l es el número cuántico orbital; $\beta = \frac{he}{4\pi mc}$ es el magnetón de Bohr; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h es la constante de Planck).

De aquí

$$g_l = \frac{e}{2mc}$$

Para el magnetismo puro de spin

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)}\,\beta$$
$$p_s = \sqrt{s(s+1)}\,\hbar$$

donde s es el número cuántico de spin.

El factor g para el magnetismo de spin es igual a

$$g_s = \frac{\mu_s}{p_s} = \frac{e}{mc}$$

En este caso $g_s = 2$ (en unidades $e/2mc$).

En presencia del enlace orbital de spin el momento magnético del átomo es la resultante de dos componentes; la componente orbital y la de spin, y el factor g toma los valores $2 \geqslant g \geqslant 1$. El efecto de intensos campos eléctricos

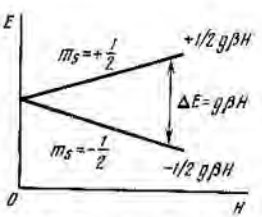


Fig. 31. Diagrama de los niveles energéticos del centro paramagnético con el spin $s = \frac{1}{2}$ en un campo magnético externo

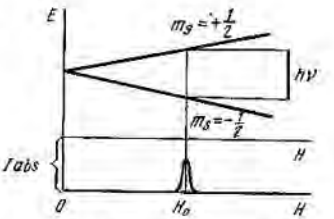


Fig. 32. Paso por las condiciones de la resonancia a la variación de la intensidad del campo magnético externo

circundantes sobre los electrones no apareados puede llevar al hecho de que la magnitud g admita valores menores que 1 y mayores que 2.

Partículas paramagnéticas en un campo magnético externo permanente. En ausencia del campo magnético externo la orientación espacial de los spins es desordenada. La energía de los átomos no depende de la dirección de sus momentos magnéticos.

En un campo magnético externo permanente H, para $s = \frac{1}{2}$, a consecuencia de las condiciones de cuantización pueden realizarse sólo dos orientaciones de los momentos magnéticos: según el campo $\left(\text{número cuántico magnético } m_s = -\frac{1}{2}\right)$ y contra el campo $\left(m_s = +\frac{1}{2}\right)$. (En el caso general son posibles $2s + 1$ orientaciones del momento magnético.) En este caso la energía de las partículas de spins orien-

tados según el campo es en $\frac{1}{2} g\beta H$ menor que la energía de las partículas en ausencia del campo externo. Las partículas de spins orientados contra el campo poseen una energía en $\frac{1}{2} g\beta H$ mayor. La diferencia de la energía entre los niveles, como se ve de la fig. 31, es

$$\Delta E = g\beta H \qquad (V.1)$$

De este modo la introducción de un paramagnético en el campo magnético externo permanente implica el hecho de que los niveles que tenían antes una misma energía (degeneración por energía) se desdoblan, es decir, la degeneración se elimina. Se hace en principio posible la observación de la absorción resonante entre los niveles «separados».

Desde el punto de vista de la física estadística la probabilidad de estancia de un átomo en algún estado es proporcional a la magnitud $\exp(-E/kT)$, donde E es la energía del estado y k es la constante de Boltzmann.

Designemos el número de partículas cuyos spins están orientados según el campo (nivel inferior) con N_-, y el número de partículas de spins orientados contra el campo (nivel superior), con N_+. Entonces

$$N_- = \alpha \exp\left(\frac{1}{2} g\beta H\right)$$

$$N_+ = \alpha \exp\left(-\frac{1}{2} g\beta H\right)$$

$$\left(\frac{N_+}{N_-}\right)_{equil} = \exp(-\Delta E/kT)$$

Partículas paramagnéticas en un campo magnético permanente a la acción de un campo electromagnético alterno. Si las partículas paramagnéticas se encuentran en un campo magnético constante y están sometidas a la acción de un campo electromagnético alterno, en estas condiciones se puede observar el fenómeno de absorción de la energía del campo alterno al cumplirse ciertas correlaciones entre la intensidad del campo permanente H y la frecuencia del campo alterno ν. La condición de la absorción es la igualdad de la magnitud del cuanto del campo alterno $h\nu$ a la magnitud de ΔE. Teniendo en cuenta (V.1)

$$h\nu = \Delta E = g\beta H_0 \qquad (V.2)$$

El carácter resonante de la absorción consiste en que apenas las magnitudes H o ν varían de tal modo que la igualdad deja de cumplirse, la probabilidad de absorción, y por lo tanto, el valor de la intensidad absorbida I_{abs} disminuyen rápidamente. El valor máximo de la absorbancia se observa, cuando el vector magnético del campo alterno sea perpendicular a la dirección del campo permanente. La regla de selección a las transiciones es $\Delta m_s = 1$.

La ecuación (V.2) demuestra que se puede observar la absorción, variando tanto H como ν, pero el primer método resulta prácticamente más adecuado. En el primer método se fija la frecuencia del campo alterno ν y, por consiguiente, la magnitud del cuanto $h\nu$. El paso por la condición de la resonancia se alcanza con la variación gradual del valor de H (véase la fig. 32). De la ecuación (V.2) se ve que la disposición del espectro de absorción de la RPE no puede ser caracterizada solamente por las magnitudes H o ν. En lugar de citar simultáneamente ambas magnitudes H_0 y ν se usa con este fin la magnitud $g \approx \frac{\nu}{H_0}$.

Consideremos el efecto de la acción del campo alterno algo más detalladamente. El campo alterno provoca la transición de las partículas de un nivel inferior al superior. En este caso se absorbe la energía del campo alterno. Las transiciones del nivel superior al inferior, acompañadas de la emisión de un cuanto de energía $h\nu$ (emisión inducida), van a suceder con la misma probabilidad como resultado de la acción del campo alterno. Además de la emisión inducida, tiene lugar la transición espontánea de las partículas del nivel superior al inferior, la cual no depende de la acción del campo alterno y es acompañada de la emisión de un cuanto de energía (emisión espontánea). Sin embargo, en las condiciones del estudio corriente de la RPE la probabilidad de tal proceso es extraordinariamente pequeña.

El número de partículas que abandonan su nivel por unidad de tiempo, como resultado de la acción del campo alterno, es proporcional a la población del nivel, es decir, a las magnitudes N_+ y N_-:

$$\frac{dN_+}{dt} = k_1 N_+ \qquad \frac{dN_-}{dt} = k_2 N_-$$

Ambos procesos son de igual probabilidad ($k_1 = k_2$).

Al principio supongamos que están ausentes cualesquiera mecanismos de relajación. Llamaremos mecanismos de rela-

jación aquellos mecanismos, gracias a los cuales el exceso de energía de las partículas del nivel superior puede transferirse, al fin y al cabo, al ambiente (al «retículo»), transformándose en energía térmica de movimiento de los núcleos. Puesto que en el momento de conexión del campo alterno

$$\frac{N_+}{N_-} = \left(\frac{N_+}{N_-}\right)_{equil} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

resulta que

$$N_- > N_+ \quad y \quad \frac{dN_-}{dt} > \frac{dN_+}{dt}$$

Este causa un empobrecimiento gradual en partículas del nivel inferior y un enriquecimiento del nivel superior: la población de los niveles comienza a equilibrarse.

Procesos de relajación. En realidad, la radiación inducida y la radiación espontánea, descritas anteriormente, no son los únicos procesos que causan la pérdida del exceso de energía del electrón que se encuentra en el nivel superior. Vamos a señalar dos mecanismos de relajación que llevan a la pérdida del exceso de energía del spin. Cabe hacer notar que los procesos de relajación siempre tienden a variar el valor de $\frac{N_+}{N_-}$ hacia $\left(\frac{N_+}{N_-}\right)_{equil}$.

La relajación spin-retículo es cualquier proceso cuyo resultado es la transferencia del exceso de energía de los spins a las moléculas o al sólido, transformándose, en resumen, en energía térmica de vibraciones de los núcleos. La transferencia de energía de los momentos magnéticos de spin al sistema de cargas eléctricas vibratorias (de núcleos) no puede realizarse directamente. No obstante, tiene lugar la interacción entre el momento magnético orbital del electrón y el núcleo del átomo, ya que debido al movimiento orbital en el campo electrostático del núcleo, el campo magnético actúa sobre el momento orbital del electrón. Si el momento orbital y el momento de spin están vinculados, el intercambio de energía entre los spins electrónicos y los núcleos (el retículo) puede realizarse mediante el enlace spin-orbital. Cuanto más fuerte es el enlace spin-orbital, tanto más fuerte es la interacción spin-retículo, y con tanta mayor eficacia se realiza el proceso de la relajación spin-retículo. La desviación de la magnitud de g de valor de 2 debido a la intromisión del momento orbital puede servir de indicación de la presencia

del enlace spin-orbital. Como regla, la magnitud del enlace spin-orbital es tanto mayor cuanto menor es el desdoblamiento entre los niveles orbitales del sistema. En la mayoría de los casos el desdoblamiento entre los niveles para los radicales libres es grande, el enlace spin-orbital es débil y g se diferencia poco de 2.

Como característica cuantitativa de eficacia de la relajación spin-retículo sirve el *tiempo de relajación spin-retículo* T_1, o sea, el tiempo durante el cual la diferencia de población de los niveles $\Delta N = (N_- - N_+) - (N_- - N_+)_{equil}$ disminuye e veces, como resultado del proceso de interacción spin-retículo. Variando la temperatura de la muestra se puede influir en la magnitud de la interacción spin-retículo. Esta magnitud va creciendo junto con el incremento de la temperatura, mientras que T_1 va disminuyendo.

Consideremos el caso de una interacción muy débil (T_1 es grande). En este caso, si la potencia del campo alterno es bastante grande, los procesos de relajación que provocan la transición del nivel superior al nivel inferior no se arreglan con aquella cantidad de partículas que «se tira» al nivel superior por el campo alterno. Tiene lugar un equilibrado de la población de los niveles, y la magnitud de la potencia absorbida va disminuyendo. Tal fenómeno es conocido como saturación. Resulta que en este caso la línea de absorción se ensancha.

La relajación spin-spin es un proceso, en el cual ocurre una transición del spin del nivel superior al inferior, y la energía que se desprende en este proceso se transfiere a cualquier otro spin que está en un nivel inferior. El spin que ha obtenido la energía pasa al nivel superior. Gracias a este proceso, sucede una redistribución del exceso de energía por todo el sistema de los spins. La relajación spin-spin se caracteriza por el tiempo de relajación spin-spin T_2, análogamente a la relajación spin-retículo.

En contraposición a la interacción spin-retículo, la interacción spin-spin prácticamente no depende de la temperatura, pero disminuye muy rápidamente con el aumento de la distancia media entre los spins. De este modo, se puede influir sobre la magnitud de esta interacción, variando la concentración de los centros paramagnéticos.

La fuerte interacción spin-spin incrementa la velocidad del proceso de transmisión del exceso de energía del sistema de los spins al retículo.

Ancho de la línea espectral determinado por el tiempo de vida del estado excitado. Una de las causas del hecho de que el ancho de la línea no sea infinitamente pequeño, como lo sería, si la ecuación (V.2) se cumpliese rigurosamente, reside en que la energía del nivel no es una magnitud exactamente definida.

La indeterminación de la energía de un nivel, ΔE, está ligada con el tiempo de vida de la partícula en el nivel correspondiente por la relación de incertidumbre

$$\Delta E \cdot \Delta\tau \approx \hbar$$

$\Delta\tau$ se determina con las magnitudes T_1 y T_2.

Fig. 33 Diagrama de los niveles y la forma de la curva de absorción teniendo en cuenta la incertidumbre de la energía de los niveles

De este modo, debido al ensanchamiento de los niveles, el diagrama de los niveles tiene un aspecto, como el representado en la fig. 33 (compárese con la fig. 32).

De esta figura se ve que el ancho de la línea se determina por la magnitud ΔE y es tanto mayor, cuanto mayor sea esta última y, por consiguiente, cuanto menor sea $\Delta\tau$. De esta manera, los tiempos de vida corta del estado excitado llevan a un ensanche del espectro. Por otra parte, los tiempos de vida muy larga, como se ha señalado anteriormente, también provocan un ensanche del espectro a causa de la saturación.

Interacción electrónica dipolo-dipolo. Como quiera que el electrón no apareado posee momento magnético, aquél ha de considerarse como un dipolo magnético que es la fuente de un campo magnético. De esta manera, cada partícula paramagnética se encuentra no sólo en el campo magnético externo, sino también en el campo local de otras partículas

paramagnéticas circunvecinas. Si las partículas paramagnéticas están situadas en la muestra desordenadamente, las magnitudes de los campos locales para distintas partículas son diferentes. Designemos la magnitud de la dispersión de la intensidad de los campos locales con ΔH_{loc}. Entonces las condiciones de resonancia (V.2) empezarán a cumplirse a una intensidad del campo magnético externo:

$$H_{ext} = H_0 - \Delta H_{loc}$$

En este caso las partículas que se hallan en el campo local $+ \Delta H_{loc}$ se encontrarán en el campo resultante

$$H = H_{ext} + \Delta H_{loc} = H_0$$

La condición de la resonancia se observará hasta $H_{ext} = H_0 - \Delta H_{loc}$. En este caso las partículas que se hallan en el campo local $-\Delta H_{loc}$ se encontrarán en el campo resultante

$$H = H_{ext} - \Delta H_{loc} = H_0$$

En esencia, se produce la separación de los niveles energéticos que lleva al ensanche de la línea, del mismo modo que está representado en la fig. 33.

La magnitud de la interacción electrónica dipolo-dipolo disminuye inversamente proporcional al cubo de la distancia. A la distancia entre los centros paramagnéticos mayor que 100 Å, el ensanche dipolo-dipolo prácticamente no se observa.

Los momentos magnéticos de los núcleos son mucho menores que el momento magnético del electrón. Sin embargo, si las partículas paramagnéticas están situadas bastante lejos una de otra, y prácticamente no existe la acción perturbadora de los campos locales de los electrones, en el espectro puede hacerse notable el ensanche vinculado con los campos locales de los núcleos paramagnéticos de las moléculas o de los iones que rodean la partícula paramagnética.

Interacción de intercambio. Si las partículas paramagnéticas se encuentran muy cerca una de otra, de modo que las nubes electrónicas de los electrones no apareados se superponen, puede ocurrir el intercambio de electrones entre algunas partículas. En los casos en que la frecuencia del intercambio es alta deja de manifestarse la dispersión de magnitudes de los campos magnéticos locales. El electrón queda en un cierto campo magnético promediatizado. El

ancho de la línea, debido a este hecho, disminuye, produciéndose el llamado *estrechamiento de intercambio del espectro*. Como durante el intercambio se realiza la fuerte interacción spin-spin, el tiempo de relajación se reduce rápidamente.

Para las muestras que tienen T_1 grande, en ausencia del intercambio el fenómeno de saturación deja de observarse, gracias a la interacción de intercambio. Dicha interacción se produce también entre partículas de distinta naturaleza química.

Cabe señalar que el movimiento rápido de las partículas paramagnéticas, por ejemplo, como lo pasa en un líquido no viscoso, también lleva a la nivelación de los campos magnéticos locales y al estrechamiento del espectro de RPE.

Entre otras causas que influyen en la forma del espectro de RPE ya fue señalado el ensanche a consecuencia de la saturación. Los problemas referentes a la estructura hiperfina se estudian a continuación.

Estructura hiperfina de los espectros de la RPE

La estructura hiperfina (EHF) aparece en los espectros de RPE como resultado de la interacción del momento magnético del electrón no apareado con los momentos magnéticos de los núcleos abarcados por el orbital del electrón.

Consideremos un átomo en que un electrón no apareado está en interacción con un protón $\left(\text{spin del protón es igual a } I = \frac{1}{2}\right)$.

En un campo magnético externo H, al igual que en el caso del electrón, van a realizarse dos orientaciones del momento magnético del protón: a lo largo del campo $\left(m_I = +\frac{1}{2}\right)$ y contra el campo $\left(m_I = -\frac{1}{2}\right)$. El momento magnético del protón forma un campo magnético adicional ΔH_I en el punto de estancia del electrón. Los electrones no apareados de una parte de átomos que tienen $m_I = +\frac{1}{2}$, debido a este hecho, van a encontrarse en el campo resultante $H = H_0 + \Delta H_I$, siendo la intensidad del campo magnético exterior H_0. Para los átomos que tienen $m_I = -\frac{1}{2}$ la magnitud del campo resultante es igual a $H = H_0 - \Delta H_I$.

La diferencia de energías de los átomos que se encuentran en los estados con $m_I = -\frac{1}{2}$ y $m_I = +\frac{1}{2}$ es muy pequeña y el número de núcleos que se hallan en estos estados es prácticamente igual. De aquí, el número de electrones que se encuentran en los campos adicionales $+\Delta H_I$ y $-\Delta H_I$ también es igual. De esta forma, cada nivel energético de un electrón no apareado se desdobla en dos niveles de población prácticamente igual (véase la fig. 34).

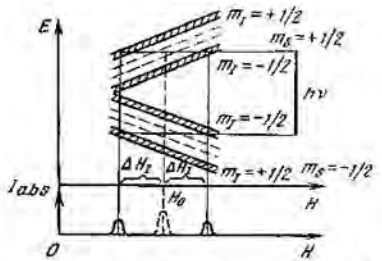


Fig. 34. Diagrama de los niveles y el espectro de RPE en caso de interacción del electrón no apareado con un protón. Las líneas de trazo muestran los niveles y el espectro en ausencia de la interacción

La regla de selección para las transiciones electrónicas es: $\Delta m_I = 0$. Esto significa que durante la transición electrónica no ocurre el cambio de orientación del spin nuclear.

En la fig. 34 se ve que en lugar de una línea de absorción aparecen dos, a la intensidad del campo externo $H_0 - \Delta H_I$ y $H_0 + \Delta H_I$, como resultado del desdoblamiento de los niveles. La distancia entre las líneas en el espectro, igual a $2\Delta H_I$, se llama *desdoblamiento superfino* y, en general, se mide en unidades de intensidad del campo magnético, pero puede ser medida en unidades de frecuencia $\Delta\nu = 2\Delta H_I \frac{g\beta}{h}$.

El sentido de la relación citada es fácil de entender, si imaginamos que el registro del espectro se realiza mediante la variación gradual de la frecuencia a una intensidad constante del campo magnético externo. La magnitud ΔH_I depende de la densidad del electrón no apareado cerca del protón y, de este modo, indica el carácter de distribución de la densidad electrónica.

Si el spin del núcleo es igual a la unidad (por ejemplo, el del átomo de nitrógeno), son posibles tres orientaciones del momento magnético nuclear: a lo largo del campo, contra el campo ($m_I = \pm 1$) y perpendicularmente al campo ($m_I = 0$). Los campos magnéticos adicionales debidos al momento magnético del núcleo, no aparecen en los átomos que tienen $m_I = 0$.

EHF de varios núcleos paramagnéticos. Analicemos el radical CH_3. A diferencia del caso de la interacción de un electrón no apareado con un solo protón, presentado anteriormente, el electrón en el radical CH_3 se encuentra en el campo adicional resultante de tres núcleos a la vez. Supongamos que los protones son equivalentes, es decir, que las magnitudes de los campos magnéticos adicionales formados por ellos, ΔH_I, son iguales por su valor absoluto y el signo de ΔH_I depende de la orientación del momento magnético del núcleo. Como ha sido señalado, las distintas orientaciones tienen igual probabilidad, ya que la diferencia de las energías de interacción de las distintas orientaciones del momento magnético del núcleo con el campo externo es muy pequeña.

Las posibles orientaciones de los spins nucleares para el radical CH_3 se presentan en la tabla 11. De ésta se ve que el

Tabla 11

Orientaciones posibles de los spins nucleares para el radical CH_3

Orientación del spín			Campo adicional resultante
Protones			
1	2	3	
↑	↑	↑	$3\Delta H_I$
↑	↑	↓	ΔH_I
↑	↓	↑	ΔH_I
↓	↑	↑	ΔH_I
↓	↓	↑	$-\Delta H_I$
↓	↑	↓	$-\Delta H_I$
↑	↓	↓	$-\Delta H_I$
↓	↓	↓	$-3\Delta H_I$

electrón no apareado se encuentra en el campo adicional $3\Delta H_I$ para 1/8 de todos los radicales; en el campo adicional ΔH_I, para 3/8; en el campo adicional $-\Delta H_I$, para 3/8, y en el campo $-3\Delta H_I$, para 1/8. Así resulta que el espectro de la partícula con tres protones equivalentes representa un

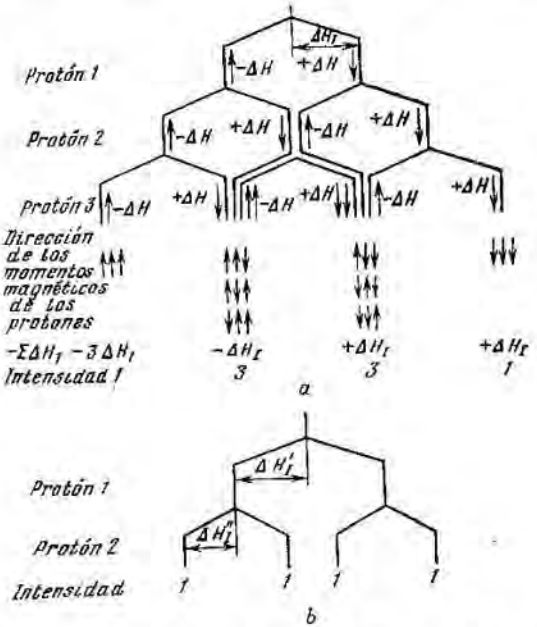


Fig. 35. EHF que surge en caso de interacción del electrón: *a*, con tres protones equivalentes; *b*, con dos protones no equivalentes

cuarteto (4 líneas) con el desdoblamiento igual entre los componentes ($2\Delta H$) y con la correlación de las intensidades 1:3:3:1. Cálculos semejantes al presentado, pueden ser fácilmente realizados mediante el diagrama dado en la fig. 35, *a*. Si los núcleos no son equivalentes, el valor de ΔH es diferente para núcleos distintos. El caso de dos protones no equivalentes se representa en la fig. 35, *b*.

Desde luego, al construir un esquema semejante al representado en la fig. 35, no hay necesidad de señalar cada vez los valores y los signos de ΔH_I y la dirección y sentido de los momentos magnéticos.

El análisis de la EHF de los espectros complejos frecuentemente es una tarea difícil. Para resolverla se utilizan computadoras electrónicas y álbumes especiales de conjuntos de espectros calculados teóricamente.

Naturaleza de la interacción de los momentos magnéticos del electrón y del núcleo. Interacción de contacto de Fermi. Este tipo de interacción se observa en los casos en que se tiene una densidad finita, que no es igual a cero, del electrón no apareado en el punto de disposición del núcleo. Sólo los orbitales *s* de los átomos y los σ de las moléculas satisfacen la condición descrita. La interacción de Fermi es isótropa, es decir, no depende de la orientación de las partículas paramagnéticas respecto al campo magnético externo. Esta lleva a unas magnitudes grandes del desdoblamiento hiperfino. Por ejemplo, el desdoblamiento hiperfino en el átomo de hidrógeno, donde el electrón ocupa el orbital *s*, es cercano a 500 Oe.

Interacción anisótropa dipolo-dipolo. La interacción hiperfina anisótropa se puede considerar como una interacción de dos dipolos magnéticos (de partículas que tienen momentos magnéticos): del electrón no apareado y del núcleo. El electrón se encuentra, además del campo magnético externo, en el campo magnético del núcleo. La magnitud de este campo magnético adicional en cualquier punto del espacio es igual a:

$$\Delta H_a = \mu_z \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}$$

donde μ_z es la componente del momento magnético del núcleo a lo largo del campo externo; r es la distancia hacia el núcleo; θ es el ángulo entre μ_z y la dirección del núcleo al punto elegido del espacio.

Para obtener el valor verdadero de la magnitud ΔH hay que tener en cuenta todas las posiciones posibles del electrón, así como la probabilidad de encontrarse éste en tal o cual posición. Esto significa que hemos de promediatizar la magnitud ΔH_a en toda la nube del electrón no apareado, tomando en consideración la distribución de la densidad

electrónica. El valor medio de la magnitud $3\cos^2\theta - 1$ es:

$$(3\cos^2\theta - 1)_{\text{med}} = \int \psi^* (3\cos^2\theta - 1)\,\psi\, d\tau \qquad (V.3)$$

$$\left(\frac{1}{r^3}\right)_{\text{med}} = \int \psi^* \left(\frac{1}{r^3}\right) \psi\, d\tau \qquad (V.4)$$

donde ψ es la función de onda del electrón no apareado.

El cálculo muestra que el valor promediatizado de ΔH_a es igual a cero, si la nube electrónica tiene simetría esférica (el orbital *s*).

Veamos una molécula hipotética de dos átomos, cuyo electrón no apareado está situado en el orbital atómico no híbrido $2p_z$ del átomo A, y el núcleo del átomo B tiene el spin 1/2 (fig. 36).

Fig. 36. Esquema de la interacción anisótropa de un núcleo con el electrón *p*

El momento magnético de núcleo puede tomar dos orientaciones: a lo largo del campo externo y contra éste. La disposición del orbital del electrón no apareado está estrechamente vinculada con la dirección de los enlaces de la molécula, por eso la magnitud del ángulo θ se determina unívocamente por la posición de la molécula respecto al campo magnético externo. Si suponemos que la densidad del electrón no apareado es despreciablemente pequeña fuera de los límites de la región rayada, entonces, al calcular la integral (V.3) para la molécula en la posición *a*, la integración respecto a θ se puede hacer en los límites de $\frac{\pi}{2} + \Delta\theta$ a $\frac{\pi}{2} - \Delta\theta$; en la posición *b* los límites de integración son de $+\Delta\theta$ a $-\Delta\theta$. Así resulta que el valor de la integral (V.3) y, por consiguiente, el de ΔH_a depende de θ. El valor de la integral (V.4) en las posiciones *a* y *b* es idéntico.

Recordemos que la componente correspondiente de la EHF se observará en el campo $H_0 + \Delta H_i$, por eso, si las moléculas AB constituyeran un monocristal y todas estuvieran igualmente orientadas, entonces, al girar el monocristal, a consecuencia de la variación de la magnitud ΔH_a desde $\Delta H_{mín}$ hasta $\Delta H_{máx}$ la componente de la EHF se observaría, en dependencia de la orientación, a distintas magnitudes del campo magnético externo. La orientación caótica fija de las moléculas (policristal, estado vidrioso) lleva al ensanche de las componentes de la EHF, porque van a observarse las magnitudes de ΔH_a, correspondientes a todas las orientaciones posibles. La magnitud del ensanche puede ser tan grande que la EHF se pone «borrosa» y hasta puede no observarse en absoluto.

Hemos analizado el modelo bidimensional, no obstante, el paso al modelo tridimensional no se refleja cualitativamente en las conclusiones.

La rotación rápida de una molécula, por ejemplo, en un líquido no viscoso, conduce al hecho de que la nube electrónica parece como si tuviera simetría esférica, y la EHF anisótropa desaparece. En estas condiciones se observará sólo la EHF isótropa, relacionada a la presencia de la interacción de contacto. El cálculo demuestra, que la condición de desaparición de la EHF anisótropa es $\nu_{rot} > \nu_{EHF}$, donde ν_{rot} es la frecuencia de rotación y ν_{EHF} es la distancia entre las componentes de la EHF, expresada en unidades de frecuencia. La interacción fuerte de intercambio (véase la pág. 108) también conduce a la desaparición de la EHF, tanto de la anisótropa, como de la isótropa. La condición de desaparición de la EHF en este caso es: $\nu_{interc} > \nu_{EHF}$, donde ν_{interc} es la frecuencia de intercambio.

La EHF isótropa en los radicales orgánicos libres. Examinemos el radical CH_3. Los enlaces químicos en este radical se forman a costa de los orbitales sp^2 híbridos de átomo C y los orbitales s del átomo H, mientras que el electrón libre se encuentra en el orbital $2p_z$ no híbrido. Los tres protones están en un mismo plano que pasa a través del átomo C y que es perpendicular al eje de simetría del orbital $2p_z$.

La densidad del electrón no apareado en el plano que pasa a través de los núcleos de los átomos H es igual a cero. No obstante, la EHF isótropa de los tres protones equivalentes, la cual se ve como cuatro líneas equidistantes con una correlación de intensidades igual a 1:3:3:1, se revela nítida-

mente en el espectro del radical CH_3. Para explicar este fenómeno se hace uso de las ideas de la interacción de las configuraciones que consiste en que al estado fundamental del electrón no apareado se le suma en pequeño grado el estado excitado en que el electrón no apareado se encuentra en el orbital σ que enlaza los átomos C y H. En este caso existe una densidad no igual a cero del electrón no apareado en los protones.

Recurriendo a una simplificación extrema, se puede decir que el estado verdadero del electrón no apareado puede ser considerado como el resultado de la superposición de dos estructuras:

Un cuadro, parecido al descrito anteriormente, se realiza en el radical-ion $C_6H_6^-$, así como en los radicales-iones de semiquinona. El electrón no apareado de $C_6H_6^-$ está en el sistema π del anillo aromático. No obstante, la EHF de 6 protones equivalentes se observa también en este caso, y el espectro consta de 7 líneas equidistantes.

El estudio teórico de la interacción de las configuraciones en los radicales aromáticos y los radicales-iones ha demostrado que la magnitud del desdoblamiento en el protón enlazado con el carbono del anillo, es igual a $\Delta H = Q\rho$, donde $Q = -22{,}5$ Oe y ρ es la densidad del electrón no apareado en el carbono contiguo al protón en consideración.

Los experimentos en los cuales el ^{12}C se ha sustituido por el ^{13}C que posee el momento magnético nuclear, han confirmado que junto con la interacción del electrón no apareado con los momentos magnéticos de los protones, en la EHF se manifiesta simultáneamente la interacción con los momentos magnéticos de los átomos de carbono correspondientes.

Examinemos el fragmento $\begin{matrix} A \\ \diagdown \\ B \end{matrix} \!\!>\!\dot{C} - CH_3$. Este puede ser el radical etílico (si A y B son átomos de hidrógeno). En este caso el electrón no apareado se encuentra en el orbital $2p_z$ del carbono.

Si A y B son los átomos de carbono del anillo bencénico, el electrón no apareado se encuentra en su sistema π. En los radicales que incluyen tal fragmento se observa la EHF de los protones del grupo CH_3. Esto se explica por el hecho de que el electrón no apareado en ciertas condiciones se encuentra en el orbital molecular que envuelve los protones del grupo CH_3 y debe su origen al orbital $2p_z$ del electrón no apareado (respectivamente, el sistema π del anillo bencénico) y a los orbitales sp^3 híbridos que enlazan los átomos de hidrógeno con los átomos de carbono en el grupo CH_3. Tal fenómeno se llama *hiperconjugación*.

La condición de la aparición de la hiperconjugación es la superposición de las funciones de onda del electrón no apareado y de los orbitales sp^3 de los enlaces C—H en el CH_3. En este caso tiene gran importancia la semejanza de simetrías de estas funciones de onda. Resulta que la interacción puede realizarse con dos o tres protones del grupo CH_3 en dependencia de la posición de los enlaces C—H en el CH_3 con respecto al enlace $\dot{C}—CH_3$. La rotación rápida del grupo CH_3 alrededor del eje C—C provoca la aparición de la EHF de los tres protones equivalentes.

Los espectros del radical estable de 1,1-difenil-2-picrilhidrasil (DFPH) $(C_6H_5)_2N - \dot{N}C_6H_2(NO_2)_3$, registrados en distintas condiciones, pueden servir como una buena ilustración de la influencia de distintos tipos de la interacción sobre la forma del espectro de RPE.

En solución diluida del DFPH en benceno o en tetracloruro de carbono se observan cinco componentes de la EHF de dos núcleos equivalentes de nitrógeno. El ancho total del espectro es de 60 Oe. En soluciones concentradas (2 mg/cm^3), a causa de la interacción dipolo-dipolo, ocurre el ensanche de algunas componentes de la EHF y la resolución del espectro empeora. La dilución gradual de la solución que lleva al aumento de la distancia media entre los radicales se manifiesta en la disminución del ancho de las componentes de la EHF.

El espectro del DFPH cristalino representa una estrecha línea solitaria de varios oerstedios de ancho. El estrechamiento tan brusco del espectro y la desaparición de la EHF se debe a la fuerte interacción de intercambio de los radicales densamente empaquetados del DFPH.

Si como solvente se usa una solución de poliestireno en benceno (0,1 g/cm³), el espectro del DFPH se distingue poco del espectro en solución bencénica. En ambos casos la EHF anisótropa no se manifiesta en el espectro a consecuencia del movimiento molecular rápido. El espectro del DFPH en una película sólida de poliestireno tiene otro aspecto. Se puede obtener esta película, por ejemplo, mojando un pedazo de papel de filtro en la solución de poliestireno y secándolo. Los radicales se fijan en la película, y en el espectro se revela nítidamente la EHF anisótropa: las componentes de la EHF se hacen más anchas y la resolución del espectro empeora bruscamente.

Aparatos para la investigación del fenómeno de la RPE

En la mayoría de los casos en los aparatos de la RPE aplicados para las investigaciones químicas se utiliza un campo electromagnético alterno con una frecuencia $\nu = 10^4$ MHz ($\lambda = 3{,}2$ cm). Existen también dispositivos

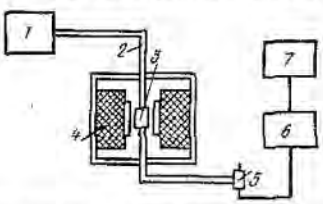


Fig. 37. Diagrama sinóptico de un dispositivo elemental de RPE: *1*, generador de frecuencia superelevada; *2*, guíaondas; *3*, resonador; *4*, electroimán; *5*, detector; *6*, amplificador; *7*, registrador

con $\nu = 3{,}6 \cdot 10^4$ MHz ($\lambda = 8$ mm) y $\nu = 2{,}4 \cdot 10^4$ MHz ($\lambda = 1{,}25$ cm). Dicho diapasón de frecuencias comúnmente se llama diapasón de frecuencia superelevada. La magnitud necesaria de la intensidad del campo magnético permanente alcanza $1{,}3—1{,}5 \cdot 10^4$ Oe.

El diagrama sinóptico de un dispositivo elemental de la RPE viene dado en la fig. 37. El flujo de energía de frecuencia superelevada procedente del generador de frecuencia superelevada se dirige a través del conducto de guíaondas al resonador. El conducto está compuesto por guíaondas que son tubos metálicos de sección rectangular. El resonador es una celda absorbente en la cual se coloca la muestra a

investigar. Un detector cristalino sirve de receptor que mida la magnitud de la potencia transmitida. Al ser amplificada, la señal del detector llega a un registrador.

La construcción de algunos tipos de espectrómetros industriales de RPE se da en los manuales correspondientes.

Los dispositivos de la RPE aplicados corrientemente en las investigaciones químicas registran no el espectro de absorción, sino su primera derivada.

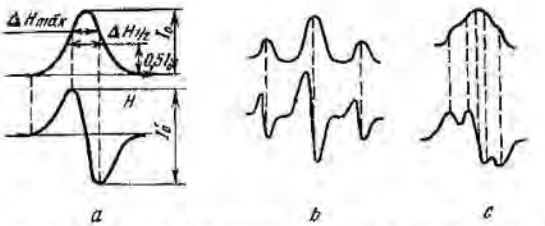


Fig. 38. Parámetros de los espectros de RPE y de sus derivadas: *a*, espectro singlete; *b*, espectro triplete bien resuelto; *c*, espectro triplete resuelto no por completo

En la fig. 38 se representan los espectros característicos de absorción y sus derivadas y están señalados unos parámetros de los espectros (I_0 y I'_0 son la intensidad integral del espectro y la intensidad de la derivada respectivamente; $\Delta H_{1/2}$ es el ancho del espectro a la mitad de la altura, $\Delta H_{máx}$ es el ancho entre los puntos de inclinación máxima); g — que es el factor de los espectros singlete — se determina en el punto de la intensidad máxima (I_0).

El número de centros paramagnéticos de la muestra es proporcional al área encerrada bajo el espectro de absorción, es decir, a la magnitud de $\int_{-\infty}^{+\infty} I(H)\,dH$ ó $\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dI(H)}{dH}(dH)^2$, si el espectro está registrado en forma de primera derivada.

Aplicación del método de la RPE en la cinética química

El método de la RPE resultó extraordinariamente eficaz para el estudio del mecanismo y de las regularidades cinéticas del desarrollo de las reacciones químicas. Esto se explica ante todo por la sensibilidad alta del método que permite

detectar en algunos casos hasta 10^{-11} mol de centros paramagnéticos en la muestra. Además, las partículas no paramagnéticas son «transparentes» para el método de la RPE. Esto facilita el descifrado de los espectros.

Se debe tener en cuenta que el volumen de la muestra que puede ser sometido a la investigación está limitado. Para las fases sólida y líquida el mismo no sobrepasa habitualmente 0,5—1 cm^3. En los casos en que se observan grandes pérdidas dieléctricas en el sistema investigado (por ejemplo, soluciones acuosas) la muestra debe ser mucho menor.

La mera posibilidad de encontrar los centros paramagnéticos en el sistema reaccionante, por ejemplo, átomos y radicales que son productos intermedios de procesos químicos complejos, permite ya frecuentemente expresar una suposición sobre el mecanismo de dichos procesos.

El conocimiento de los parámetros de los espectros, en primer lugar de la EHF, hace en principio posible la identificación de los centros paramagnéticos, aunque en la práctica dicha tarea resulta muchas veces muy complicada y trabajosa. La estructura fina (EF) que puede observarse en los espectros de las partículas paramagnéticas de spin $s \geqslant 1$ no se estudia en este manual. Solamente hacemos notar que la relación de la forma de la EF con la simetría del campo eléctrico en que se encuentran las partículas correspondientes es una fuente importante de información sobre la naturaleza y la geometría de su vecindad. Los datos de esta índole son importantes, por ejemplo, al estudiar los compuestos de coordinación de los iones de metales de valencia variable.

Los resultados de las observaciones de la variación de la concentración de algunos centros paramagnéticos en función del tiempo aportan una información cinética valiosa. La aplicación de los métodos de chorro que permiten durante largo tiempo mantener la concentración de los productos intermedios de vida corta a un nivel suficiente para realizar las mediciones, da la posibilidad no sólo observar directamente los productos, cuya participación en una serie de reacciones hasta ahora únicamente ha sido postulada, sino también, en resumen, obtener las constantes de velocidad de algunas etapas elementales de las reacciones. Como ejemplo señalemos la identificación y el estudio de la conducta cinética del H, O, OH, F, Cl, Br en las reacciones en cadena que transcurren en las mezclas de $H_2 + O_2$, $F_2 + C_2Cl_4$, $F_2 + CH_3Br$ (fase gaseosa). En fase líquida el método de

RPE fue aplicado para el estudio de la oxidación en cadena de hidrocarburos, de las reacciones del radical OH con distintos alcoholes, etc. En gran número de trabajos el método de RPE se utilizó para estudiar el mecanismo y la cinética de la polimerización de radicales.

Hay que señalar especialmente la posibilidad de observar los centros paramagnéticos que aparecen por influencia de una fuente potente de radiación (rayos γ, electrones rápidos, luz) sobre la muestra que se encuentra directamente en el espectrómetro. De tal modo fue estudiada, por ejemplo, la conducta del radical C_2H_5, surgido en la radiólisis del etano líquido, así como de otros radicales de vida corta.

Sin embargo, fue especialmente amplia la utilización del método de RPE en el estudio de la naturaleza y de la conducta de centros paramagnéticos en fase sólida. En estas condiciones se logran estabilizar para largo tiempo (minutas, horas) incluso las partículas tan extraordinariamente reactivas, como el átomo H, los radicales CH_3, C_2H_5 y otros, debido a que la velocidad de las reacciones y de la difusión puede ser despreciablemente pequeña (efecto del «aislamiento de matriz»). En muchos casos para lograr una estabilización eficaz es necesario bajar la temperatura hasta 77° K (nitrógeno líquido) y aun hasta 4,2° K (helio líquido).

La aplicación del método de RPE en las condiciones del aislamiento de matriz ha permitido no solamente estudiar los espectros de RPE de muchos centros paramagnéticos, sino también ha promovido considerablemente la comprensión de los mecanismos de los procesos fotoquímicos y de la química de la radiación. También se ha logrado obtener datos valiosos sobre la movilidad de los centros reactivos en fase sólida: la rotación y la difusión, y sobre la relación entre la movilidad y unos procesos químicos, a saber: reacciones y recombinaciones de radicales.

Puede ser obtenida una información importante investigando la forma de la línea. Así, por ejemplo, se puede opinar sobre la cuestión de si es la distribución de los centros paramagnéticos en el espacio estadísticamente regular o bien si los mismos están agrupados como «coágulos» más compactos en ciertas regiones de la muestra, basándose en los efectos del ensanche dipolo-dipolo y del estrechamiento de intercambio. La resolución de estas cuestiones, así como la evaluación de la distancia media entre los centros paramagnéticos es muy importante para la interpretación de los

procesos de radiación y los fotoquímicos en fase sólida y de los fenómenos de adsorción.

La cinética de los procesos rápidos puede ser estudiada por el cambio de la forma de la línea. Así, por ejemplo, si en las reacciones de intercambio ocurre una transición rápida del electrón no apareado desde una molécula hacia la otra, siendo $\nu_{interc} > \nu_0$, donde ν_0 es el ancho de la línea en unidades de frecuencia, se observa el ensanche del espectro.

Un campo importante y de perspectiva de aplicación del método de RPE es el estudio de los procesos químicos en objetos biológicos. Claro está que las posibilidades de aplicación del método de RPE para las investigaciones cinéticas no se limitan a los ejemplos considerados.

A continuación se analizan con más detalle tres ejemplos concretos de aplicación del método de RPE para estudiar la cinética y el mecanismo de los procesos químicos.

1. Regularidades cinéticas de la reacción de la difenilamina (DFA) con el 1,1-difenil-2-picrilhidrasil (DFPH) a temperatura ambiente. Según los datos de literatura especial la etapa que limita este proceso es la reacción

$$(C_6H_5)_2N-\dot{N}C_6H_2(NO_2)_3+(C_6H_5)_2NH \rightarrow$$
$$\rightarrow (C_6H_5)_2N-NHC_6H_2(NO_2)_3+(C_6H_5)_2\dot{N}$$

Se puede seguir la cinética conforme a la disminución de la concentración del DFPH. Después de mezclar las soluciones bencénicas de DFA (2mg/cm^3) y de DFPH (4 mg/cm^3) se observa una disminución gradual de la intensidad del espectro de DFPH durante 40—60 min. Al principio, simultáneamente, cambia la forma del espectro: la resolución va mejorando debido a la disminución del ensanche dipolo-dipolo. Al dejar de cambiar la forma del espectro, se puede seguir la cinética por la disminución de la intensidad.

Para que los resultados de la medición no se alteren por el cambio del régimen de trabajo del espectrómetro, se puede pegar un cristal de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ a la ampolla con la solución a investigar, orientándolo por el giro de la ampolla de modo que el espectro de Cu^{2+} no se superponga sobre el espectro de DFPH. La variación de la relación de las intensidades de los espectros de DFPH y de Cu^{2+} en función del tiempo refleja la cinética del proceso. El orden de la reacción puede ser determinado a partir de la variación de esta relación.

2. **Estudio de las reacciones de los radicales OH con distintos alcoholes en fase líquida.** El radical OH es muy activo químicamente y arranca fácilmente el átomo de hidrógeno a distintos compuestos orgánicos:

$$\dot{O}H + RH = H_2O + \dot{R}$$

Para una observación directa de los radicales que se forman en la reacción del OH con los alcoholes se usó el método de flujo. Las soluciones de $TiCl_3$, de H_2O_2 y del alcohol correspondiente se mezclaban en un mezclador especial. De acuerdo con la reacción

$$Ti^{3+} + H_2O_2 = Ti^{4+} + OH^- + \dot{O}H$$

se formaba el radical ÓH que en seguida reaccionaba con el alcohol. Después de 0,02 s (el llamado «tiempo muerto») la mezcla de reacción que venía del mezclador al capilar llegaba a aquella parte de este último que se encontraba en el resonador. Los espectros registrados de RPE demostraron que al alcohol metílico o al etílico se le arrancaba el hidrógeno α: en el caso del CH_3OH el espectro representaba un triplete (radical $\dot{C}H_2OH$), del alcohol etílico se formaba el radical $CH_3-\dot{C}H-OH$. El espectro del radical terc-CH_4H_9OH representaba un triplete de septetos [radical $\dot{C}H_2-C(CH_3)_2-OH$]. En ningún caso se observaba el desdoblamiento debido al hidrógeno hidroxílico.

3. **Estudio de la reacción de fototransporte del electrón.** Es sabido que en la fotólisis de las soluciones acuosas que contienen iones de metales de valencia variable (por ejemplo, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}) se observa la transferencia de un electrón del ion del metal a la molécula del agua y la descomposición de la última en OH^- y H. Por ejemplo, en la fotólisis de una solución de sal ferrosa se desarrolla la siguiente reacción:

$$Fe^{2+} + H_2O + h\nu = Fe^{3+} + H + OH^-$$

El átomo de hidrógeno que se forma entra en seguida, en diferentes reacciones, por eso, de ordinario, es imposible observarlo directamente. Pero si la fotólisis se realiza en condiciones en que H puede ser estabilizado, se logra acumular el hidrógeno naciente en concentraciones suficientes para observar el espectro de RPE de esta partícula. Tales condiciones se consiguen en soluciones de algunos ácidos enfriadas hasta 77° K. La fotólisis de la solución 0,1 M de

$FeSO_4$ en H_2SO_4 al 60% a la temperatura de nitrógeno líquido (77° K) durante una hora u hora y media empleando luz ultravioleta [lámpara de tipo ПРК (PRK)] lleva a la formación de átomos de H estables a esta temperatura.

Tanto la ampolla, donde se encuentra la muestra, como el matraz Dewar para la fotólisis deben estar hechos de cuarzo transparente. El registro del espectro a 77° K se realiza en un matraz Dewar especial hecho de cuarzo o de plástico celular. El espectro del átomo de H representa un doblete con la magnitud del desdoblamiento hiperfino de 500 Oe, aproximadamente.

Bibliografía

Básica

1. **Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г.** Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Изд-во СО АН СССР. Новосибирск, 1962. (**Blumenfeld L. A., Voevodski V. V., Semiónov A. G.** Aplicación de la resonancia paramagnética electrónica en la química; en ruso).
2. **Ingram D.** Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance. London, 1958.
3. **Лебедев Я. С.** Применение ЭПР в химической кинетике. Усп. химии, 1968, 37, 934. (**Lébedev Ya. S.** Aplicación de la RPE en la cinética química; en ruso).
4. **Carrington A., McLachlan A. D.** Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics. Harper and Row Publishers. N. Y.—Evanston—London, 1967.

Complementaria

1. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса. Под ред. **Лебедева Я. С., Воеводского В. В.** Изд-во АН СССР, 1962. (Atlas de espectros de la resonancia paramagnética electrónica. Bajo la redacción de **Lébedev Ya. S., Voevodski V. V.** en ruso).
2. **Альтшуллер С. А., Ковырев Б. М.** Электронный парамагнитный резонанс. Физматгиз, М., 1961. **Altshuler S. A., Kózyrev B. M.** Resonancia paramagnética electrónica; en ruso).
3. **Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н.** Применение ЭПР в полимерной химии. Усп. химии, 1967, 36, 720. (**Brésler S. E., Kazbékov E. N.** Aplicación de la RPE en la química de los polímeros; en ruso).
4. **Бучаченко А. Л.** Стабильные радикалы. Изд-во «Наука», М., 1963. (**Buchachenko A. L.** Radicales estables; en ruso).
5. **Воеводский В. В.** Ж. Всесоюзного хим. об-ва, 1966, 11, 126.
6. Free Radicals in Biological Sistems. N. Y., 1961.
7. **Холмогоров В. Е.** Метод электронного парамагнитного резонанса в фотохимии. Усп. химии, 1968, 37, 1493. (**Jolmogórov V. E.** Método de la resonancia paramagnética electrónica en fotoquímica; en ruso).

Capítulo VI

Resonancia magnética nuclear

Por primera vez las señales de la resonancia magnética nuclear (RMN) fueron obtenidas en el año 1945 por Bloch en los protones del agua y por Purcell en los protones de la parafina. Por este descubrimiento en 1952 les fue otorgado el premio Nobel.

La energía del campo electromagnético de alta frecuencia puede ser absorbida por los núcleos que tienen momento magnético y se encuentran en un campo magnético permanente.

La absorción resonante se observa mejor en los núcleos de ^{1}H y ^{19}F. Estos tienen un gran momento magnético, el spin igual a 1/2 y un alto porcentaje de isótopos en la mezcla natural. Muchas investigaciones se han hecho también con los núcleos ^{11}B, ^{13}C, ^{15}N, ^{17}O y ^{31}P.

La acción del campo magnético permanente sobre el núcleo es apantallada por su envoltura electrónica. El descubrimiento, en 1949, del hecho de que la frecuencia resonante de absorción depende del grado de apantallamiento de los núcleos permitió analizar la estructura de distintas moléculas y observar la variación de su ambiente electrónico. En muchos casos la aplicación del método de RMN para descifrar la estructura de las moléculas tiene enorme ventaja en comparación con otros métodos. A veces la estructura de una molécula, cuya determinación por las vías químicas exige muchos meses de trabajo minucioso, resulta descifrada en varios minutos después de obtener el espectro de RMN.

A continuación se estudian algunas aplicaciones del método de la resonancia magnética protónica de alta resolución para resolver distintos problemas químicos. La desci-

fración de la estructura de las moléculas con ayuda del método de RMN se aclara bastante brevemente; la aplicación de RMN para el estudio de los procesos químicos y, en particular, de los procesos de formación de complejos, de transiciones de conformación y del intercambio de protones, se examina con más detalle. El método de RMN permite determinar las constantes de equilibrio, las constantes de velocidad y las características termodinámicas de dichos procesos. Las investigaciones de este tipo son relativamente pocas, y la metodología de obtención de las características cinéticas de los procesos químicos está elaborada menos detalladamente que el desciframeinto de los espectros.

Fundamentos físicos del fenómeno

La resonancia magnética nuclear y la resonancia paramagnética electrónica tienen muchos rasgos comunes. La segunda está examinada con detalle en el capítulo V. Por eso, en cuanto a la RMN, a continuación se da brevemente nada más que la esencia de este fenómeno, prestando especial atención a sus rasgos específicos. Una exposición amplia de los principios de RMN puede ser hallada en la literatura especial, citada al final del texto.

Si una partícula giratoria cargada se encuentra en un campo magnético H_0, con la particularidad de que su momento magnético y la dirección del campo forman el ángulo θ, la frecuencia de Larmor de precesión del eje del spin nuclear alrededor de la dirección del campo magnético externo permanente es igual a:

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \qquad (VI.1)$$

donde ν_0 es la frecuencia de precesión; γ es la relación giromagnética; H_0 es el campo magnético permanente.

Si un campo magnético débil H_1 se aplica perpendicularmente al campo magnético principal H_0, la combinación de los campos H_0 y H_1 procura cambiar el ángulo θ en un punto del movimiento de precesión de la partícula. No obstante, durante el tiempo de giro de precesión la acción de los campos se promediatiza y no tiene lugar el cambio del ángulo. Para cambiar la orientación y, por consiguiente, también la energía magnética de la partícula, el campo aditivo H_1 ha de girar sincrónicamente con la precesión del momento magnético respecto a H_0.

El momento de spin está cuantificado y toma el valor $\hbar [I (I + 1)]^{1/2}$ para los núcleos; su proyección sobre la dirección del campo magnético principal es igual a $m\hbar$, el número magnético cuántico m puede tener los valores $I, I - 1, \ldots, -I$; las transiciones entre los niveles correspondientes a ellos se subordinan a las reglas de selección $\Delta m = \pm 1$. El momento magnético del núcleo se determina por la fórmula

$$\mu_I = gI \left(\frac{he}{4\pi Mc}\right) = gI\beta_N \qquad \text{(VI.2)}$$

donde g es la medida de la contribución del movimiento orbital y del movimiento de spin de la partícula a su momento total (para el protón $g = 5{,}5849$); h es la constante de Planck; M es la masa del núcleo; e es la carga elemental; c es la velocidad de la luz; β_N es el magnetón nuclear (para el protón $\beta_N = 5{,}0493 \cdot 10^{-24}$ ergios/Oe).

La relación giromagnética para las partículas subatómicas se define así:

$$\gamma = \frac{\mu_I}{I\hbar} \qquad \text{(VI.3)}$$

La condición de resonancia para el núcleo magnético puede hallarse de las expresiones (VI.1—VI.3):

$$h\nu_0 = g\beta_N H_0$$

Para el campo permanente de $H_0 = 10\,000$ Oe, la frecuencia de la corriente alterna que produce el campo oscilante H_1 para observar la resonancia nuclear en protones, es igual a 42 MHz.

La fig. 39 muestra la influencia del campo magnético permanente H_0 sobre el nivel energético de un protón. Los estados de los protones con spins de $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ se diferencian solamente si hay interacción con el campo exterior, y como resultado aparecen dos niveles energéticos E_1 y E_2 para cada estado. Las transiciones de las partículas de un nivel a otro se pueden inducir mediante el campo magnético alterno exterior de frecuencia

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

Las transiciones pueden ser provocadas también por las vibraciones de igual frecuencia de las partículas vecinas, es

decir, en ausencia del campo alterno el número de las partículas en los niveles va a determinarse por la distribución de Boltzmann. Por consiguiente:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \qquad \text{(VI.5)}$$

donde N_1 es el número de partículas en el nivel inferior E_1; N_2 es el número de partículas en el nivel superior E_2; $\Delta E = E_2 - E_1$; R es la constante universal de los gases; T es la temperatura absoluta, °K.

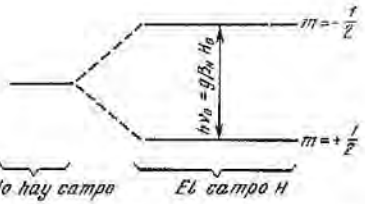


Fig. 39. Desdoblamiento de los estados energéticos de un protón por acción del campo magnético externo H

Para $H = 10\,000$ Oe el exceso relativo de partículas en el nivel inferior es igual a

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1} \approx 7 \cdot 10^{-6}$$

Es evidente que la absorción del campo magnético alterno que induce las transiciones se realizará hasta el momento en que la población de los niveles se iguale. Sin embargo, la población no puede igualarse a causa de la perturbación del equilibrio térmico durante la absorción de los cuantos. Las partículas restablecen el equilibrio térmico, definido por la distribución de Boltzmann, interactuando una con la otra y con el medio ambiente. El tiempo T_1 que caracteriza la velocidad de restablecimiento del equilibrio térmico tiene el nombre de tiempo de relajación spin-retículo o el tiempo de relajación longitudinal, ya que aquél describe la aproximación al equilibrio de la componente del vector de imantación paralela a H_0.

El tiempo de relajación spin-retículo en la RMN puede variar de 10^{-5} a 10^4 s y depende de la temperatura de la mues-

tra, de la concentración de núcleos magnéticos y de la viscosidad del medio. A T_1 grandes el equilibrio térmico puede ser perturbado a una intensidad bastante grande de la emisión electromagnética. La intensidad de la señal va disminuyendo en este caso y se produce el fenómeno de saturación.

Según el principio de incertidumbre $\Delta\tau\Delta E \approx \hbar$, el tiempo de vida del estado energético dado influye en el carácter definido del valor de la energía en este estado. Por consiguiente, el ancho de la línea de resonancia debe depender de la magnitud T_1.

La energía absorbida puede ser transferida por las partículas no sólo por cuenta del movimiento térmico, sino también a costa de la llamada interacción spin-spin. En la resonancia magnética nuclear tal interacción se observa corrientemente para las partículas asociadas una con la otra y que poseen spin magnético. Sobre cada momento magnético del núcleo influye no sólo el campo magnético permanente H_0, sino también el campo local débil H_{loc}, producido por los núcleos magnéticos circundantes. El dipolo magnético crea un campo $\frac{\vec{\mu}}{r^3}$ a una distancia r, para un protón este campo es igual aproximadamente a 14 Oe a la distancia de 1 Å. La intensidad del campo H_{loc} va disminuyendo rápidamente mientras r crece, de modo que sólo los núcleos circundantes más cercanos pueden ejercer una influencia considerable. A partir de la magnitud de la dispersión del campo local H_{loc}, con ayuda de la ecuación de la resonancia es posible encontrar la dispersión de frecuencias de la precesión de Larmor:

$$\Delta\nu = \frac{\mu_I H_{loc}}{Ih} \qquad \text{(VI.6)}$$

Si en cierto momento los dipolos nucleares precesan en fase, el tiempo necesario para que las fases de precesión se dispersen es igual a $(\Delta\nu)^{-1}$. Este tiempo puede ser considerado como parte del tiempo de la interacción spin-spin T_2. Además, el núcleo que produce el campo magnético y oscila con la frecuencia de Larmor puede provocar la transición de un núcleo vecino. Ocurre una reorientación simultánea de ambos núcleos, es decir, un intercambio de energía, conservándose su energía total. En este caso el cambio del estado energético de una partícula influye en el estado de la otra.

El tiempo T_2 que caracteriza la transmisión de energía entre las partículas acopladas se llama *tiempo de relajación spin-spin*. Por cuanto las fases relativas de los núcleos varían durante el tiempo $(\Delta\nu)^{-1}$, para realizar un intercambio de spin es necesario un intervalo de tiempo del mismo orden. Este proceso provoca el ensanche ulterior de la línea de resonancia en una magnitud del orden de H_{loc}.

El tiempo de relajación spin-spin puede definirse también como el tiempo de vida o el tiempo de «memoria de fase» del estado del spin nuclear. T_2 es conocido a veces como *tiempo de relajación transversal*, ya que éste caracteriza el grado de disminución de las componentes transversales del vector de imantación.

Este tipo de relajación corrientemente es muy acusado en los cuerpos sólidos y en los líquidos muy viscosos, cuando las partículas que interaccionan se encuentran en un conjunto de campos locales de los dipolos magnéticos vecinos. En los cuerpos sólidos comúnmente $T_2 < T_1$, es decir, la interacción spin-spin es más fuerte que la interacción spin-retículo e influye principalmente en el ancho de la línea. En los líquidos los campos magnéticos locales se nivelan como resultado del movimiento rápido de las moléculas, y el aporte principal al ancho de la línea lo hace la relajación spin-retículo.

La ecuación $h\nu_0 = g\beta_N H_0$ demuestra, que a la frecuencia de resonancia ν_0 le corresponde un determinado valor del campo aplicado H. Para partículas con momentos magnéticos idénticos, por ejemplo, para los átomos de hidrógeno, la frecuencia de resonancia ha de ser la misma a un valor constante del campo. Sin embargo, el ambiente circunvecino de las partículas puede variar mucho el campo magnético que está en interacción directa con la partícula. En el caso de la resonancia nuclear este ambiente es la capa electrónica que apantalla el núcleo contra la acción del campo magnético externo. Al aplicar el campo H_0, los electrones del átomo comienzan a precesar alrededor del eje paralelo a la dirección del campo creando un campo magnético secundario H', dirigido contra H_0. La intensidad de H' es proporcional a la velocidad angular de la precesión de los electrones, y la velocidad angular a su vez es proporcional a H_0. Por consiguiente:

$$H' = -\sigma H_0 \qquad \text{(VI.7)}$$

donde σ es la constante de apantallamiento.

El campo resultante H_{el} que está en interacción con el núcleo se define por la expresión:

$$H_{el} = H_0(1 - \sigma) \qquad \text{(VI.8)}$$

La variación de la línea resonante de absorción en dependencia del grado de apantallamiento electrónico se llama desplazamiento químico δ. Ordinariamente, éste se mide en millonésimas partes (m.p.) de la frecuencia de resonancia o del campo magnético aplicado H_0:

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} 10^6 = \frac{\Delta H}{H_0} 10^6 \qquad \text{(VI.9)}$$

donde $\Delta\nu$ (o ΔH) es la distancia de la línea observada a la línea patrón del espectro, medida en hertzios (o gauss).

La frecuencia absoluta de la absorción de la RMN no se toma como característica de la posición de la línea en el espectro a causa de la exactitud insuficiente de medición de la intensidad del campo magnético. No obstante, se puede medir muy exactamente la diferencia de las frecuencias resonantes de absorción. Habitualmente se usan las escalas relativas de desplazamientos químicos. Como línea patrón de los espectros de resonancia magnética protónica se utilizan las señales del tetrametilsilano (TMS) o del hexametildisiloxano (HMDS). Estas sustancias son muy convenientes como patrones internos, ya que son inertes, solubles en muchos solventes, y sus señales se encuentran en un campo más fuerte, que la mayoría de las señales de otras muestras.

Dos escalas de desplazamientos químicos son las más difundidas: la escala δ y la escala τ. En la escala δ el desplazamiento químico de TMS se toma igual a cero (el de HMDS es igual a 0,05 m.p.), y a los desplazamientos de las líneas de la resonancia magnética protónica situadas en la región de campos menores, se les atribuye el signo positivo. De este modo, el aumento de δ corresponde a una disminución de la constante de apantallamiento σ. En la escala τ el desplazamiento químico de la línea de TMS se toma igual a 10 m.p. (el de HMDS es igual a 9,95). Al pasar a los campos de intensidad baja, los valores de τ se reducen. Por consiguiente, el incremento de τ corresponde al aumento de la constante de apantallamiento. Se puede pasar de la escala τ a la escala δ por la fórmula $\delta = 10 - \tau$.

Basándose en las ecuaciones (VI.8) y (VI.9), no es difícil ver que junto con el aumento del campo externo también aumenta la separación de las líneas de absorción de los núcleos con distintos apantallamientos electrónicos, mientras que el desplazamiento químico entre las líneas no varía. Así, por ejemplo, si la distancia entre los picos de absorción es de 0,5 m.p., resulta que para una frecuencia de 60 MHz

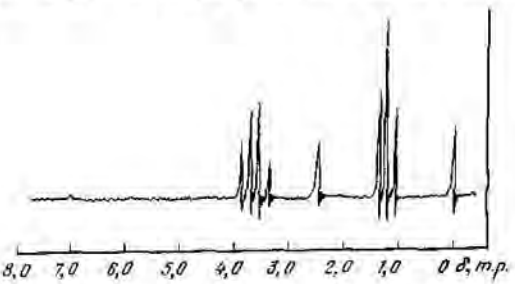


Fig. 40. Espectro de RMN del alcohol etílico, obtenido en el deuterocloroformo a la frecuencia de 60 MHz

esto corresponde a $0{,}5 \times 60 = 30$ Hz, y para 100 MHz corresponde a $0{,}5 \times 100 = 50$ Hz. En la actualidad, el espectro de la RMN se considera una característica tan inherente de la sustancia, como sus espectros ultravioleta o infrarrojo.

Además del apantallamiento, H_{ej} depende de cualesquiera campos magnéticos que influyen adicionalmente en la partícula. Si los núcleos vecinos poseen momentos magnéticos, el campo magnético local producido por ellos también hace variar H_{ej}. Por lo visto, este campo local dependerá del número de partículas vecinas y de su momento magnético. Esta influencia de las partículas vecinas desdobla la línea de resonancia y condiciona la estructura hiperfina de la misma.

Es universalmente admitido que el mecanismo de interacción que provoca la aparición del desdoblamiento de multiplete se realiza por medio de los electrones valencia. Los electrones de ambos átomos tienden a orientarse de tal modo que los vectores de sus momentos magnéticos sean antiparalelos a los vectores de los momentos magnéticos de

los núcleos. Además, ambos electrones que forman el enlace de valencia, tratan de orientar sus spins y, por consiguiente, también los vectores de los momentos magnéticos antiparalelamente. Así, la orientación de un núcleo puede influir en el otro núcleo.

El número y las intensidades relativas de las líneas de los multipletes dependen de la combinación de los spins en los grupos de interacción. La estructura hiperfina de los espectros no depende de la frecuencia de resonancia. En efecto, puesto que el desdoblamiento de una línea individual se provoca por los campos magnéticos locales que no dependen de la frecuencia, de resonancia y del campo externo, la propia estructura hiperfina de los espectros permanece invariable. En las figs. 40 y 41 se representa la estructura hiperfina, clásica para la RMN, de las líneas en el espectro del alcohol etílico.

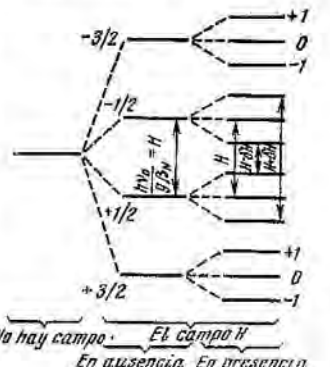


Fig. 41. Interacción spin-spin. Desdoblamiento de los niveles energéticos de los protones del grupo metilo en etanol como resultado de la interacción spin-spin con los protones del grupo metileno CH_2

Examinemos la interacción spin-spin de los grupos CH_3 y CH_2. Un protón tiene $I = \frac{1}{2}$, por eso los estados de spin, posibles para éste, se determinan por el número cuántico magnético m que es igual a $\pm 1/2$. Designemos el estado de $m = +1/2$ con la letra α, y el estado de $m = -1/2$, con la letra β. Las configuraciones posibles para los spins nucleares de los protones del grupo CH_3 tienen el aspecto siguiente:

		Spin común
1	$\alpha\ \alpha\ \alpha$	$+3/2$
2	$\alpha\ \alpha\ \beta$	$+1/2$
	$\alpha\ \beta\ \alpha$	$+1/2$
	$\beta\ \alpha\ \alpha$	$+1/2$

Spin común

$$3\begin{cases}\alpha\ \beta\ \beta & -1/2\\ \beta\ \alpha\ \beta & -1/2\\ \beta\ \beta\ \alpha & -1/2\end{cases}$$

$$4\quad \beta\ \beta\ \beta \quad -3/2$$

Los protones del grupo metileno toman parte en la interacción con los cuatro estados energéticos del grupo CH_3 que corresponden a los cuatro valores del spin común. El número de las combinaciones de los spins para los estados con el spin común $\pm\frac{1}{2}$ es tres veces mayor que para los estados con el spin común $\pm 3/2$. Por eso la señal de resonancia del grupo CH_3 representa un cuarteto con intensidades relativas 1:3:3:1. Dos protones del grupo CH_2 pueden tener los estados siguientes de spin:

Spin común

$$1\quad \alpha\ \alpha \quad +1$$

$$2\begin{cases}\alpha\ \beta & 0\\ \beta\ \alpha & 0\end{cases}$$

$$3\quad \beta\ \beta \quad -1$$

Por eso la señal del grupo CH_3 se desdobla en tres líneas con intensidades relativas 1:2:1.

Un análisis semejante de los espectros es posible en los casos en que el desplazamiento químico por su magnitud es mucho mayor que la constante de interacción. Si la diferencia de los desplazamientos químicos para dos grupos de núcleos representa una magnitud del mismo orden que la constante de interacción entre los grupos, entonces el número y las intensidades relativas de las líneas del espectro ya no se subordinan a estas reglas sencillas. El desplazamiento químico y la estructura hiperfina de la línea son las características más importantes que permiten determinar la estructura de las moléculas a investigar.

Estudio experimental de la resonancia magnética nuclear

En la actualidad para observar la señal de la RMN se han elaborado y se producen una serie de espectrómetros que trabajan con frecuencias de 40, 60, 80, 90, 100, 220 y 330 MHz.

El diagrama sinóptico de la instalación destinada para el estudio experimental de la resonancia magnética nuclear viene dado en la fig. 42. Más adelante se consideran brevemente algunas cuestiones referentes a la obtención experimental del espectro de la RMN con el espectrómetro C-60 (S-60).

El aparato C-60 (S-60) está destinado para medir la absorción de resonancia de dos tipos de núcleos: ^{1}H y ^{19}F.

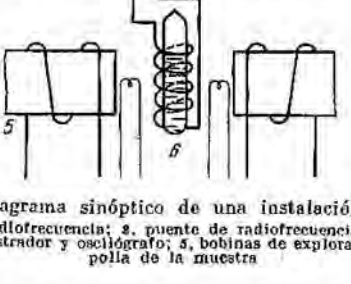


Fig. 42. Diagrama sinóptico de una instalación de RMN:
1, generador de radiofrecuencia; *2*, puente de radiofrecuencia; *3*, amplificador y detector; *4*, registrador y osciliógrafo; *5*, bobinas de exploración lenta; *6*, ampolla de la muestra

La frecuencia de resonancia de absorción para ^{1}H es igual a 60 MHz, y para ^{19}F, 56,446 MHz a un campo externo del imán igual a 14 092 gauss. Este espectrómetro es capaz de resolver dos picos con una distancia de 0,6 Hz entre sí, lo que corresponde a una resolución del aparato de $1 \cdot 10^{-8}$.

La sustancia a investigar se coloca en ampollas de paredes finas con el diámetro exterior de 5 mm. El volumen típico de la muestra en la ampolla es igual a 0,4 cm^3 aproximadamente. La ampolla se coloca en el resonador hasta el tope. En tal posición fija se encuentra en el vientre de la onda la parte media de la ampolla llena. El volumen eficaz de la muestra que absorbe las ondas electromagnéticas es aproximadamente de 0,1 cm^3. La concentración mínima de sustancia en la ampolla puede ser cerca de 0,016 mol/l respecto al protón. Así, por ejemplo, la cantidad mínima del etilbenceno, necesaria para obtener el espectro, no sobrepasa 5 mg. Si la molécula tiene varios protones que dan un mismo pico de absorción, entonces, correspondientemente, la sensibilidad del espectrómetro respecto a este pico será el mis-

mo número de veces más alta. Para promediatizar el efecto del campo magnético en la muestra la ampolla en el resonador se hace girar con una frecuencia de 10—50 Hz.

El aparato tiene un dispositivo para cambiar la temperatura de la muestra de —170 a +250° C. La elevación de la temperatura en los medios viscosos lleva a una mejora de la resolución de las líneas del espectro. El descenso de la temperatura se usa para disminuir la velocidad de intercambio.

El dispositivo adicional del aparato, que es un dispositivo de resonancia doble, facilita el desciframiento del espectro de la RMN. El principio de acción del dispositivo de resonancia doble consiste en la inhibición, mediante la frecuencia propia, de la influencia de los grupos vecinos sobre el núcleo, es decir, en la eliminación de la interacción spin-spin.

El ajuste del aparato se hace con ayuda de alguna muestra patrón, habitualmente se usa el tetrametilsilano y el etilbenceno. El espectro se registra en un papel con el valor de la división de escala de 0,1 m.p. La señal del tetrametilsilano se fija al valor de 10 m.p. por la escala τ. Las señales de otras sustancias se encuentran habitualmente a un valor más bajo del campo magnético y su desplazamiento químico se toma a partir del tetrametilsilano. La exactitud de medición del desplazamiento químico es de ±0,01 m.p.

Ejemplos de aplicación del método de la RMN

1. Determinación de la concentración de una sustancia

Al obtener el espectro de la RMN, se puede determinar la concentración de la sustancia en la solución, midiendo la intensidad de los picos. La intensidad de la línea en el espectro de la RMN es proporcional a la cantidad de protones que implican la aparición de la línea en cuestión. Por consiguiente, comparando las áreas de los picos de absorción, se puede opinar sobre la cantidad de núcleos en ciertos agrupamientos, lo que también ayuda frecuentemente a descifrar las estructuras de las moléculas.

La medición de la intensidad de absorción permite no sólo descifrar el espectro, sino también observar las variaciones de la concentración de una u otra sustancia en el curso de una reacción química.

Determinación del contenido porcentual del alcohol etílico en agua. El espectro de una mezcla de agua y alcohol

tiene tres grupos de líneas: singlete, cuarteto y triplete. El singlete está condicionado por la absorción resonante de los protones del agua y del protón del grupo hidroxilo del alcohol. El cuarteto pertenece al grupo CH_2 y el triplete, al grupo CH_3 del alcohol etílico. Para determinar el contenido porcentual del agua es necesario integrar el espectro y obtener los valores de las áreas del singlete S_1, del cuarteto S_2 y del triplete S_3. Luego, al dividir S_2 por dos o S_3 por tres,

Fig. 43. Determinación del porciento en peso de H_2O en agua pesada

se calcula la parte del área que corresponde a la absorción de un protón. Después se puede hallar la relación del número de moléculas de alcohol respecto al número de moléculas de agua

$$\frac{S_{C_2H_5OH}}{S_{H_2O}} = \frac{6n_1}{2n_2}$$

donde n_1 y n_2 es el número de moléculas de alcohol y de agua, respectivamente. De aquí, sabiendo los pesos moleculares del agua M_2 y del alcohol M_1, se puede obtener el contenido porcentual del alcohol etílico en agua:

$$\eta = \frac{M_1}{\frac{n_2}{n_1} M_2 + M_1} 100\%$$

Determinación del porciento en peso de H_2O en agua pesada. El residuo de H_2O en agua pesada produce una señal de la RMN, cuya intensidad es proporcional a la can-

tidad de agua presente en la muestra. Calculando el área de la señal de la RMN, obtenemos un valor proporcional a la intensidad, el cual puede utilizarse para determinar la cantidad absoluta de agua en D_2O.

A la muestra a analizar se añade una cantidad conocida de H_2O, y el área de la señal resultante se calcula mediante la integración. Luego se construye el gráfico de variación del área de la señal en función de la cantidad de agua añadida y la dependencia rectilínea obtenida se extrapola al valor nulo del área.

La fig. 43 ilustra el análisis de D_2O respecto al contenido de H_2O. La integración de todas las señales se realizaba en condiciones idénticas de trabajo del espectrómetro. El valor negativo del porciento en peso del agua, obtenido mediante la extrapolación de la línea recta, es igual a 0.23%, es decir, es necesario extraer de la muestra 0.23% de H_2O para obtener el agua pesada pura. Por consiguiente, tenemos 99,77% de D_2O.

2. Determinación de la estructura de una sustancia

Como parámetros del espectro de la RMN, aplicados para el desciframiento de la estructura de las moléculas, se usa el valor del desplazamiento químico entre los picos y el valor de las constantes de desdoblamiento hiperfino que determinan la estructura del propio pico de absorción. Puesto que el desplazamiento químico caracteriza el apantallamiento electrónico de los núcleos, a diferentes agrupaciones corresponde el valor determinado del desplazamiento químico.

La estructura del pico de absorción y los valores de las constantes de desdoblamiento permiten hablar del ambiente circunvecino de la agrupación dada y de los grupos que influyen en el desdoblamiento hiperfino de este pico.

Al analizar el espectro de la RMN, conviene calcular el desplazamiento químico de cada grupo y, de acuerdo con las tablas de los desplazamientos químicos adjuntas al aparato o insertadas en la literatura, determinar a qué clase de compuestos o de agrupaciones se puede referir cada grupo de picos investigado.

Después es necesario aclarar qué tipo de interacción spin-spin provoca el desdoblamiento hiperfino de cada uno de los picos. Si el grupo vecino posee el spin de 1/2, ó 3/2,

ó 1, la acción del campo magnético local sobre el pico de resonancia lleva a su desdoblamiento, respectivamente, en doblete, cuarteto o triplete. Si al lado de un protón o de un grupo de protones se encuentran otros grupos de protones, el espectro representará una superposición de la influencia de los campos magnéticos de cada grupo vecino.

Al hacer la suposición acerca de la fórmula estructural de una sustancia dada, es necesario determinar las intensidades de los picos y hallar la relación cuantitativa de los pro-

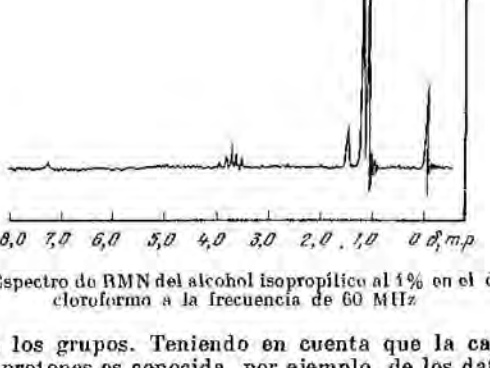


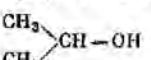
Fig. 44. Espectro de RMN del alcohol isopropílico al 1% en el deutero-cloroformo a la frecuencia de 60 MHz

tones en los grupos. Teniendo en cuenta que la cantidad total de protones es conocida, por ejemplo, de los datos del análisis elemental, se puede determinar la cantidad de protones en cada grupo. Esto ayudará a establecer definitivamente la estructura de la sustancia.

Consideremos un ejemplo. En la fig. 44 se representa un espectro de la RMN de la sustancia C_3H_8O. Se ve de la figura que el espectro a investigar se compone de un quinteto, un singlete y un doblete intenso. Proyectando el centro de simetría de cada grupo sobre la escala inferior de divisiones con el valor de cada división igual a 0,1 m.p., determinamos respectivamente los desplazamientos químicos de los centros del quinteto (4 m.p.), del singlete (1,6 m.p.) y del doblete (1,2 m.p.). De acuerdo con la tabla de los desplazamientos químicos el valor señalado para el quinteto, puede corresponder a los grupos CH, el valor para el singlete, a los grupos OH, y para el doblete, a los grupos CH_3, CH_2.

Veamos la estructura hiperfina de cada grupo. El quinteto puede ser obtenido como resultado de la influencia sobre el núcleo de los cuatro y hasta de los seis protones vecinos. Dos componentes extremas pueden ser demasiado débiles en comparación con las demás y no se ven en el espectro. Por eso es necesario verificar la correlación de las intensidades. La relación de las intensidades en el caso de la influencia de cuatro protones debe ser 1:4:6:4:1, y en el caso de seis protones, 1:6:15:20:15:6:1. Midiendo las relaciones de las alturas de las cinco líneas en la fig. 44, puede asegurarse de la validez de la segunda suposición. Por consiguiente, el grupo que produce el quinteto está rodeado por seis protones. El singlete puede explicarse por la ausencia de protones en los alrededores de este grupo o bien por el intercambio de los protones de este grupo con los grupos semejantes. La estructura hiperfina del pico de absorción desaparece habitualmente como resultado de un intercambio bastante rápido. El desdoblamiento doblete ha de ser condicionado por la influencia de un solo protón vecino.

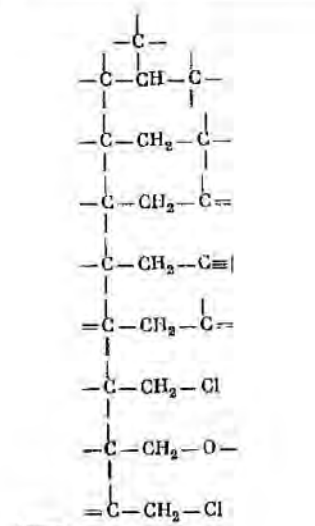
Luego, para establecer la estructura de una sustancia es necesario determinar la cantidad de protones de cada grupo. Ya que el espectro representado en la fig. 44 está bien resuelto, la relación de las áreas de todos los picos proporciona la correlación de sus intensidades. Además, si la suma de las áreas de los picos del quinteto se toma por unidad, se obtiene la correlación $n_1:n_2:n_3 = 1:1:6$, donde n_1, n_2, n_3 es la cantidad de protones en los grupos del quinteto, del singlete y del doblete, respectivamente. Por lo tanto la sustancia ha de contener dos grupos CH_3 que poseen un solo protón vecino. De los razonamientos aducidos se puede sacar la conclusión de que la molécula de C_3H_8O tiene la estructura



En efecto, en semejante caso el quinteto se puede referir al grupo CH, pues dicho quinteto surge bajo la influencia de dos grupos CH_3; el singlete se relaciona con el grupo OH, ya que las moléculas del alcohol se intercambian fácilmente con los protones hidroxílicos, y el doblete intenso se relaciona con dos grupos metilo. Los grupos señalados están presentes en la tabla de los desplazamientos químicos (tabla 12) como los supuestos.

Tabla 12

Magnitudes de los desplazamientos químicos de los grupos CH, CH_2, CH_3 y OH en algunas estructuras

Estructura	Valor del desplazamiento químico δ, m.p.	
	mínimo	máximo
	2	8
	1	2
	1,8	2,4
	2,1	2,8
	2,7	4
	3,3	3,7
	3,3	4,5
	4	4,6
	4,45	4,6
	4,3	5,3
	0,8	1,9
	1,8	2,1
	1,6	2,7
	2,1	2,8
	3,2	4
	1,8	5

3. Estudio de los procesos de formación de complejos

En la investigación de la formación de complejos por el método de la RMN son posibles varios enfoques que dependen de las condiciones concretas. Si la concentración de un complejo es bastante alta (cerca de 0,02 mol/l), se puede estudiar la geometría del complejo, su estequiometría y el equilibrio con los componentes individuales.

Para ciertos sistemas es posible encontrar también las constantes de velocidad y la constante de equilibrio de los procesos de la formación de complejos. Si la concentración de un complejo es pequeña, en la mayoría de los casos se puede opinar sobre el proceso de formación de un complejo sólo cualitativamente debido al ensanche de la línea y a la variación pequeña del desplazamiento químico. El desplazamiento químico puede ser usado, por ejemplo, para determinar las constantes de equilibrio de los complejos con transporte de carga.

Si en el sistema A + D → AD, existe un equilibrio, la constante de equilibrio de dicho sistema puede ser expresada como:

$$K_{eq} = \frac{[AD]}{[A]\,[D]} \qquad (VI.10)$$

donde [AD] es la concentración del complejo; [A] es la concentración del aceptor; [D] es la concentración del donador.

El desplazamiento químico del aceptor en ausencia de la formación del complejo δ_0^A se distingue del desplazamiento químico del aceptor en el complejo δ_{AD}^A. Pero, con un intercambio rápido, en el espectro de la RMN se observará una sola línea con la magnitud del desplazamiento químico δ_p^A, determinada por la fórmula

$$\delta_p^A = \frac{[A]}{[A]+[AD]}\,\delta_0^A + \frac{[AD]}{[A]+[AD]}\,\delta_{AD}^A \qquad (VI.11)$$

Transformando la expresión (VI.11) a la forma

$$\delta_p^A - \delta_0^A = \frac{[AD]}{[A]+[AD]}\,(\delta_{AD}^A - \delta_0^A) \qquad (VI.12)$$

y sustituyendo el valor $\frac{[AD]}{[A]} = K_{eq}\,[D_0]$ de la ecuación (VI.10) a $[A_0] \ll [D_0]$, obtenemos

$$\delta_p^A - \delta_0^A = \frac{K_{eq}\,[D_0]}{1+K_{eq}\,[D_0]}\,(\delta_{AD}^A - \delta_0^A) \qquad (VI.13)$$

Designemos: $\delta_p^A - \delta_0^A = \Delta_{\frac{1}{2}}$ y $\delta_{AD}^A - \delta_0^A = \Delta_0$. Para obtener la constante de equilibrio K_{eq} por medio de la medición de Δ a distintos valores de $[D_0]$ la ecuación (VI.13) se transforma al aspecto:

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{K_{eq}\Delta_0} \cdot \frac{1}{[D_0]} + \frac{1}{\Delta_0} \qquad \text{(VI.14)}$$

La variación de $\frac{1}{\Delta}$ en función de $\frac{1}{[D_0]}$ representa una línea recta. El valor de K_{eq} puede ser encontrado a partir de la tangente del ángulo de inclinación de la línea obtenida, a valor conocido de Δ_0, que se determina por la intersección de la recta con el eje de ordenadas. La magnitud de $\frac{1}{\Delta_0}$ es habitualmente pequeña. Por eso para la determinación gráfica de K_{eq} la ecuación (VI. 14) es conveniente escribirla del modo siguiente:

$$\frac{\Delta}{[D_0]} + K_{eq}\Delta = K_{eq}\Delta_0 \qquad \text{(VI.15)}$$

Entonces la variación de $\frac{\Delta}{[D_0]}$ en función de Δ representará también una línea recta, y K_{eq} se determina directamente a partir de su pendiente.

Se puede usar la fórmula (VI.15) también para determinar las constantes de equilibrio de los procesos de formación de complejos con enlace de hidrógeno. La observación por el protón hidroxílico, cuya posición varía mucho al formarse el enlace de hidrógeno, se complica a causa de la presencia de asociados propios, y la determinación de las constantes de equilibrio se hace por otros métodos. En el caso más raro, en que durante la formación del complejo ocurre una variación del desplazamiento químico del grupo vecino con el OH la fórmula (VI.15) puede utilizarse con éxito.

Determinación de la constante de equilibrio del complejo hexametilbenceno — 1,4-dinitrobenceno en la solución de CCl_4. Se usa una solución saturada del aceptor, el 1,4-dinitrobenceno en CCl_4. A la solución del aceptor se añaden porciones del donador, el hexametilbenceno. La concentración del donador se hace variar de 0,1 a 0,6 mol/kg (la concentración se expresa en moles por kilogramo de solvente).

La variación de $\frac{\Delta}{[D_0]}$ en función de Δ obtenida está representada en la fig. 45.

Al determinar a partir del gráfico la tangente del ángulo de inclinación de la recta, obtenemos por la ecuación (VI.15) el valor de K_{eq}=1,01 kg/mol. Suponiendo que las soluciones son perfectas se puede expresar la concentración del donador en moles por litro. Entonces K_{eq} es igual a 0,63 l/mol. Es necesario señalar que es mejor seleccionar la dimensión de la concentración tal que el valor de la concentración no dependa de la variación del volumen de la muestra, es decir, mol por 1 kg o bien fracciones molares.

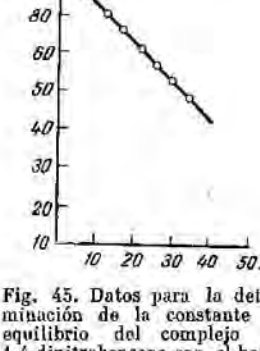


Fig. 45. Datos para la determinación de la constante de equilibrio del complejo de 1,4-dinitrobenceno con el hexametilbenceno

Reacción de formación del complejo del trimetilfosfato con el alcohol metílico. Se prepara una solución 0,05 M del alcohol metílico en CCl_4 (0,0048 fracciones molares). Se observa la variación del desplazamiento químico del CH_3 después de añadir el trimetilfosfato, cuya concentración se hace variar en el intervalo de 0,08 a 0,4 fracciones molares.

A temperatura ambiente K_{eq} = 43.

4. Determinación de las constantes de velocidad de las transiciones de conformación y de las reacciones de intercambio

Se puede fácilmente estudiar la cinética de las reacciones que se desarrollan lentamente con ayuda del método de resonancia magnética nuclear, usando procedimientos analíticos corrientes para medir la concentración de los reactivos y los productos de reacción conforme al área de la línea de absorción. Sin embargo, para hacer la medición se exige cerca de 1 min, es decir, es imposible estudiar mediante este método la cinética de las partículas de transformación rápida.

Las posibilidades del método de la RMN se revelan más ampliamente en el estudio de los procesos de equilibrio.

Esto se debe al hecho de que el desplazamiento químico entre grupos y el ancho de cada línea varían al intercambio de los grupos de dos moléculas distintas. Así pues, se puede opinar sobre la velocidad de intercambio a partir del ancho de la línea y de la distancia entre las líneas.

El tiempo de vida media de los protones τ está vinculado directamente con la constante de velocidad de primer orden k. Para la reacción entre las sustancias HA y HB el tiempo de vida media de los protones en la vecindad de HA es igual a:

$$\tau_{HA} = \frac{[HA]}{\frac{d[HA]}{dt}} = \frac{1}{k_{HA}}$$

Si se supone que el número de moléculas de HA y HB es igual, y el tiempo de vida común τ de los protones de estas dos vecindades es el mismo, $\tau_{HA} = \tau_{HB} = 2\tau$, en tal caso la forma de la línea depende principalmente del valor $\tau\Delta\nu_0$, donde $\Delta\nu_0$ es la distancia entre las líneas en ausencia del intercambio, expresada en hertzios. Para distintas velocidades de intercambio están deducidas las ecuaciones correspondientes que relacionan el tiempo de vida con la magnitud del desplazamiento químico entre las señales de los grupos que están intercambiándose y el ancho de la línea. En caso de un intercambio lento, $\tau\Delta\nu_0 \gg 1$, y el espectro representa dos picos separados. Si el ancho de la línea a la mitad de la altura del pico durante el intercambio es mayor que el ancho de la misma línea en ausencia del intercambio en el valor δ'_ν, resulta que $k = \frac{1}{\tau} = 2\pi\delta'\nu$.

Si $\tau\Delta\nu_0 \approx 1$, es decir, a la velocidad intermedia de intercambio, obtenemos

$$k \quad \frac{1}{\tau} = \sqrt{2}\pi\sqrt{(\Delta\nu_0^2 - \Delta\nu^2)}$$

donde $\Delta\nu$ es la distancia observada entre las líneas al intercambio; $\Delta\nu_0$ es la distancia entre los picos en ausencia del intercambio.

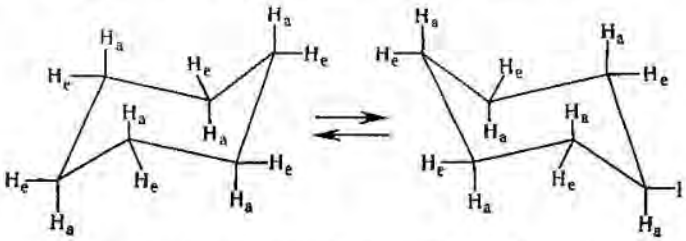
La unión de estas líneas ocurre a $k = \frac{1}{\tau} = \sqrt{2}\pi\Delta\nu_0$.

En caso de intercambio rápido ($\tau\Delta\nu_0 \ll 1$), se tiene una sola línea. Si el ancho de esta línea a la mitad de su altura es mayor que el límite inferior en δ'_ν (respectivamente $\tau =$

$= 0$), entonces la expresión para τ (a $\tau \ll T_2$) se reduce a

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{4\pi\Delta\nu_0^2}{\delta'\nu}$$

Estudio de las modificaciones de conformación. Analicemos la determinación de las constantes de velocidad de la conversión mutua «silla-silla» del ciclohexano



Se ve del esquema que a la transición el átomo axial de hidrógeno H_a se convierte en átomo ecuatorial H_e, y viceversa. En el estado de equilibrio a la temperatura ambiente los desplazamientos químicos de los protones axiales y ecuatoriales se promedian, y se observa una sola línea en el espectro de la RMN. Al disminuir la temperatura de las soluciones de ciclohexano en sulfuro de carbono, se observa un ensanche creciente de la línea y a —66,5° C aparecen dos señales separadas. La señal en el campo más débil corresponde al protón ecuatorial. Con el descenso ulterior de la temperatura la separación llega a 28 Hz y permanece constante.

La región de temperaturas en la que ocurre la divergencia de las señales se usa para determinar las constantes de velocidad de la inversión. En este caso se utiliza la fórmula del intercambio intermedio. A —66,5° C la constante de conversión mutua «silla-silla» es igual a 60 s^{-1}. Sabiendo las constantes de velocidad a varias temperaturas, se puede encontrar la energía de activación para la inversión del ciclohexano (10,1 kcal/mol).

Análogamente pueden determinarse las constantes de velocidad y la energía de activación para la inversión del ciclohexano sustituido.

Estudio de los procesos de intercambio. Examinemos la determinación de las constantes de velocidad del transporte

de los protones en la solución acuosa del metilamonio. En una solución ácida fuerte todo el metilamonio está presente en forma de $CH_3NH_3^+$.

El espectro de la RMN de la solución a pH 1 consiste en un cuarteto, condicionado por los protones del grupo CH_3 con la particularidad de que la línea se desdobla como resultado de su interacción con los protones de NH_3^+, en un triplete ancho de los protones de NH_3^+, desdoblado debido a la interacción con ^{14}N, y en una línea solitaria condicionada por los protones de H_2O.

Al alcalinizar la solución, los picos del triplete de NH_3^+ se hacen más anchos y al fin y al cabo desaparecen, mientras que las líneas del cuarteto de CH_3 se ensanchan y confluyen en una línea ancha. Cada uno de estos efectos sirve de medida del tiempo de vida media de los protones de NH_3^+, con la particularidad de que las variaciones de la línea de CH_3 se pueden medir con mayor exactitud. La línea de H_2O se ensancha, mostrando cuánto tiempo un protón está ligado con el agua.

Los posibles mecanismos que es necesario examinar incluyen el intercambio entre el ion de metilamonio y el agua o el ion hidroxilo:

$$\text{a)}\quad CH_3NH_3^+ + H_2O \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3NH_2 + H_3O^+$$

$$\text{b)}\quad CH_3NH_3^+ + OH^- \overset{k_2}{\rightleftharpoons} CH_3NH_2 + H_2O$$

o bien el intercambio con el metilamonio con la participación del agua o sin ella:

$$\text{c)}\quad CH_3NH_3^+ + CH_3NH_2 \overset{k_3}{\rightleftharpoons} CH_3NH_2 + CH_3NH_3^+$$

$$\text{d)}\quad CH_3NH'H_2^+ + HOH'' + CH_3NH_2 \overset{k_4}{\rightleftharpoons} CH_3NH_2 + H'OH + CH_3NH''H_2^+$$

Los valores del tiempo de vida están en el intervalo de 0,002—0,2 s. La constante existente de primer orden k para el intercambio $\left(\frac{1}{\tau}\right)$ es proporcional a la concentración de los iones de metilamonio e inversamente proporcional a la concentración de los iones hidrógeno. Este hecho significa que es necesario tener en cuenta sólo los mecanismos (c) y (d), lo que da el valor de $k_3 + k_4$. La contribución relativa de estas reacciones puede determinarse observando la va-

riación del ancho de la línea de H_2O: resulta que a la reacción (d), a todas las concentraciones, le corresponde el 60%, aproximadamente, del intercambio completo. De aquí se obtuvo:

$$k_3 = 4 \cdot 10^8 \text{ l/mol} \cdot \text{s} \quad \text{y} \quad k_4 = 5{,}3 \cdot 10^8 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

Es necesario acentuar que el método de la RMN, como cualquier otro, no es universal. Permite estudiar solamente los compuestos que tienen en su composición átomos cuyo spin nuclear es diferente de cero. La señal más fuerte la da el protón que forma parte de la composición de la mayoría de los compuestos orgánicos. Precisamente esta circunstancia permitió aplicar el método de la RMN en la química orgánica.

Una serie de elementos importantes (C, O y otros) tienen isótopos, cuyos núcleos poseen spin nuclear. Este hecho hace más amplias las posibilidades del método, pero exige la aplicación de dispositivos especiales que complican mucho los aparatos. Además, debido a la sensibilidad insuficiente del método y al contenido natural bajo de algunos isótopos, en ciertos casos se exige un enriquecimiento especial.

La aplicación de la RMN para investigar la cinética todavía está limitada en lo fundamental por las reacciones de intercambio o por las conversiones de conformación. La sensibilidad insuficiente del método no permite investigar los productos intermedios que se forman en el proceso de la transformación química en concentraciones pequeñas, como regla. En estos casos, frecuentemente, otros métodos espectroscópicos (RPE, espectroscopia ultravioleta, luminiscencia y otros) resultan más útiles. En conjunto con estos métodos la RMN es un medio potente para resolver un amplio círculo de distintos problemas que permiten entender con mayor profundidad el mecanismo de las reacciones químicas.

Bibliografía

Básica

1. **Brand J. C., Eglinton G.** Oldbourne Chemistry Series. Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry. London, 1965.
2. **Ионин Б. И., Ершов Б. А.** ЯМР-спектроскопия в органической химии. Изд-во «Химия», Л., 1967. (**Ionin B. I., Ershov B. A.** Espectroscopía de la RMN en la química orgánica. Editorial «Jimia», Leningrado, 1967; en ruso).
3. **Caldin E. F.** Fast Reaction in Solution. Oxford, 1964.

4. **Кольцов А. И., Ершов Б. А.** Ядерный магнитный резонанс в органической химии. Изд-во ЛГУ, 1968 (**Koltsov A. I., Ershov B. A.** Resonancia magnética nuclear en la química orgánica. Editorial de la Universidad Estatal de Leningrado, 1968; en ruso).
5. **Emsly J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H.** High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Oxford, 1965.

Complementaria

1. **Александров И. В.** Теория ядерного магнитного резонанса. Изд-во «Наука», М., 1964. (**Alexándrov I. V.** Teoría de la resonancia magnética nuclear. Editorial «Naúka», Moscú, 1964; en ruso).
2. **Pople J. A. Schneider W. T., Bernstein H. I.** High Resolution Nuclear Magnetic Resonance. N. Y.—Toronto—London. 1959.
3. **Roberts J. D.** Nuclear Magnetic Resonance Application to Organic Chemistry. London, 1959.
4. **Carrington A., McLachlan A. D.** Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics. Harper and Row Publishers. N. Y.—Evanston—London, 1967.

Capítulo VII

Cromatografía gas-líquido

La aplicación de la cromatografía gaseosa para la investigación de la cinética y del mecanismo de las reacciones orgánicas comenzó solamente en 1959. En la actualidad, no hay prácticamente ninguna investigación cinética que pueda prescindir de este método. La cromatografía gaseosa da la posibilidad de fijar la variación de la concentración de todos los componentes que se forman en el curso de la reacción. Este hecho la hace prácticamente insustituible en el estudio de la cinética de los procesos químicos complejos.

La cromatografía gaseosa es la rama más joven y de perspectiva de la cromatografía clásica que ha obtenido una difusión muy amplia en las investigaciones químicas a partir de los años 50. Esto se debe al hecho de que prácticamente todas las sustancias, y entre ellas los isómeros que se distinguen en sus temperaturas de ebullición en décimas de grado, pueden separarse con ayuda de la cromatografía gaseosa. Para el análisis son necesarias cantidades pequeñas de sustancia, el tiempo del análisis varía habitualmente de varios segundos a unas decenas de minutos. La relativa sencillez y accesibilidad de los aparatos condicionaron el éxito y la propagación rápida de la cromatografía gaseosa.

Los métodos de la cromatografía gaseosa encontraron aplicación no sólo para distintos objetivos analíticos y para el análisis de trazas de impurezas. En la actualidad, la cromatografía gaseosa se utiliza ampliamente para la determinación de tales magnitudes físico-químicas como calor y entropía de adsorción, calor de disolución y de vaporización, coeficientes de actividad y de difusión, se usa para determinar las constantes físico-químicas de fases sólidas estaciona-

rias, constantes de formación de complejos, para la investigación de catalizadores y de reacciones catalíticas. La cromatografía gaseosa se utiliza también para el análisis elemental de los compuestos orgánicos, para investigar los componentes del olor en la bioquímica, etc. Las posibilidades de la cromatografía gaseosa se amplían considerablemente empleando las columnas capilares que tienen más de 100 mil platos teóricos, así como en el caso de realizar el análisis cromatográfico no en las condiciones isotérmicas, sino con variación programada de la temperatura de la columna y de la velocidad del gas portador.

Bases físicas del fenómeno

La cromatografía gas-líquido está basada en la separación físico-química de los componentes a analizar que se encuentran en la fase gaseosa a su paso a lo largo de un líquido no volátil.

La separación se realiza habitualmente en columnas cargadas con un sorbente poroso sólido, al cual está aplicada la fase líquida estacionaria. La muestra del vapor de los componentes a analizar se introduce al flujo del gas portador que avanza a lo largo de la columna y es insoluble en la fase estacionaria. Durante el paso de las sustancias a analizar a lo largo de la fase líquida inmóvil ocurre el establecimiento múltiple del equilibrio entre la fase líquida y la fase gaseosa, provocado por la repetición de los procesos de disolución y de vaporización. La separación está condicionada por la diferencia de las fuerzas de la interacción intermolecular de las sustancias a analizar con la fase líquida. Las sustancias más solubles en la fase estacionaria son retenidas por esta última durante un tiempo más largo.

Dentro de un lapso que depende de la longitud de la columna y de la velocidad de avance del gas portador los componentes individuales separados de la mezcla investigada salen de la columna y se registran por uno u otro método.

La teoría de la separación cromatográfica gaseosa todavía no está elaborada definitivamente. En la actualidad, la conducta de una sustancia que pasa por la columna se describe habitualmente a base de la teoría de los platos o de la teoría de la difusión efectiva.

Lo esencial de la *teoría de los platos* consiste en que la columna cromatográfica se considera como un conjunto de

una serie de escalones sucesivos pequeños, o sea, de unos platos que contienen la fase gaseosa y la fase líquida. Se supone también que en el momento inicial toda la sustancia se encuentra en el primer plato con la particularidad de que cierta porción suya q estará en la fase gaseosa, y la porción p, en la fase líquida. El gas que entra en la columna va desplazando la porción de la sustancia q que se encuentra en la fase gaseosa, dejando la porción p en el plato anterior. Cada porción volverá a repartirse entre las fases, pero ya en dos platos, es decir, tiene lugar una distribución del componente. El gas portador gradualmente desplaza la sustancia de la columna. La concentración de la sustancia en el primer plato disminuye, en el plato siguiente aumenta y, por fin, de nuevo disminuye. Si el proceso se repite muchas veces, en el cromatograma se diseña un pico, cuya forma para un gran número de platos se expresa por la ecuación de Gauss.

La teoría de la difusión efectiva considera el vínculo del ensanchamiento de la banda con los procesos de difusión y de intercambio de masas. El movimiento de los componentes analizados, condicionado por el coeficiente de difusión de los mismos, en el flujo del gas portador influye sobre la forma del pico. Al ensanchamiento de la banda de la sustancia a investigar también conduce el hecho de que sus moléculas que se encuentran en la fase líquida se atrasan de las moléculas arrastradas por el flujo de gas.

El intercambio de masas, es decir, los procesos de adsorción sobre la superficie del líquido, la difusión al seno de la película, la adsorción sobre la superficie del soporte y las transiciones inversas correspondientes hacia la fase gaseosa en las condiciones reales ocurren con distintas velocidades. La influencia de todos los procesos citados anteriormente, se considera mediante la introducción del *coeficiente efectivo total de difusión*. Este representa la suma de los coeficientes efectivos de difusión de las etapas individuales y depende de la velocidad del flujo de gas. La forma de la banda cromatográfica tanto en la teoría de difusión, como en la teoría de los platos se describe por la curva de Gauss.

De lo dicho anteriormente resulta evidente que en la eficacia del análisis por cromatografía gaseosa influyen los siguientes factores: selección de la fase líquida correspondiente y la cantidad de la misma, velocidad del gas portador, tamaño de las partículas del adsorbente sólido, temperatura a la cual se hace el análisis, la cantidad de la muestra intro-

ducida, longitud de la columna, posibilidad de interacción del adsorbente con la sustancia a analizar, etc. El cálculo teórico de todos estos factores no siempre es posible, y por eso el análisis cromatográfico depende en sumo grado de la habilidad y práctica del experimentador.

Obtención experimental de cromatogramas

La conducta de la sustancia a investigar en la columna puede ser caracterizada de maneras distintas. La más simple consiste en encontrar el llamado *tiempo de retención* del componente dado. Esta magnitud representa el tiempo que transcurre desde el momento de introducción de la muestra en la columna hasta el momento en que aparece el máximo del pico cromatográfico del componente dado. Es evidente que la magnitud t_R dependerá de la velocidad volumétrica del flujo del gas portador. Por eso se admite caracterizar los picos cromatográficos por la magnitud del volumen retenido V_R:

$$V_R = t_R w,$$

donde w es la velocidad volumétrica del gas portador.

Mucho más frecuentemente se utiliza el *volumen retenido corregido* V_R' que representa la diferencia entre el volumen retenido de la sustancia y el volumen retenido del gas portador. Sin embargo, más a menudo aún se citan los volúmenes retenidos relativos, es decir, V_{rel}, referidos al volumen retenido corregido de alguna sustancia elegida como patrón. Como sustancias patrón se usan el *n*-butano, el isooctano, el benceno, el naftaleno, la metiletilcetona y una serie de otros compuestos. Las sustancias enumeradas pueden aplicarse a distintas fases y a intervalos diferentes de temperatura.

En la actualidad, el Comité internacional de cromatografía gaseosa recomienda presentar los datos de retención en forma de índices de retención I. Los índices de retención, propuestos por primera vez por Kovach, a diferencia de otros sistemas caracterizan la conducta cromatográfica de la sustancia mediante la comparación con la serie homóloga de *n*-parafinas. El índice de retención de cualquier sustancia se calcula según la ecuación

$$I = 100 \frac{\log V_x' - \log V_n'}{\log V_{n+1}' - \log V_n'} \qquad \text{(VII.1)}$$

En la ecuación (VII.1) V'_x es el volumen de retención corregido o la distancia equivalente a él en el cromatograma de la sustancia a investigar; V'_n y V'_{n+1} son los volúmenes de retención corregidos de hidrocarburos con el número de átomos de carbono n y $n + 1$, los cuales salen de la columna inmediatamente antes y después del compuesto a investigar. La magnitud del índice de retención para cualquier hidrocarburo normal es igual al número de átomos de carbono multiplicado por 100. Por ejemplo, para el propano $I = 300$,

Fig. 46. Diagrama sinóptico típico de un cromatógrafo gas-líquido: *1*, balón con gas portador; *2*, bloque de estabilización del flujo de gas; *3*, bloque analítico compuesto de un termostato, de columnas y de un rotámetro; *4*, detector; *5*, amplificador de corriente continua; *6*, potenciómetro-registrador; *7*, bloque de la variación programada de la temperatura de la columna

para el *n*-nonano $I = 900$, etc. Si el índice de retención se expresa, por ejemplo, por el número 628, esto significa que la sustancia retenida sale después del *n*-hexano.

Así, al índice de retención se le puede atribuir un sentido físico definido: es una magnitud que caracteriza el grado de proximidad de la conducta cromatográfica de la sustancia a investigar respecto al hidrocarburo con un número conocido de átomos de carbono.

Las propiedades cromatográficas de los hidrocarburos normales varían aditivamente, por eso su aplicación en calidad de patrones lleva a que en las series homólogas de otros compuestos también se logra observar regularidades aditivas.

Los índices de retención, así como también los parámetros relativos de retención, dependen de la temperatura del análisis, de la naturaleza química de la fase líquida y de las propiedades del adsorbente. No obstante, su aplicación para expresar los datos cromatográficos tiene una serie de ventajas. Los índices de retención, a diferencia de los volúmenes retenidos, se reproducen mucho mejor. Esto está relacionado con el hecho de que la aplicación de un conjunto amplio de patrones del mismo tipo permite controlar más exactamente

la reproducción de las condiciones del análisis. Los índices están relacionados linealmente con la variación de la temperatura de la columna incluso hasta 200° C. Por regla general, para las series homólogas de los compuestos a analizar, la dependencia de la magnitud del índice respecto del número de átomos de carbono puede ser descrita por ecuaciones lineales simples. Entre la magnitud del índice de retención

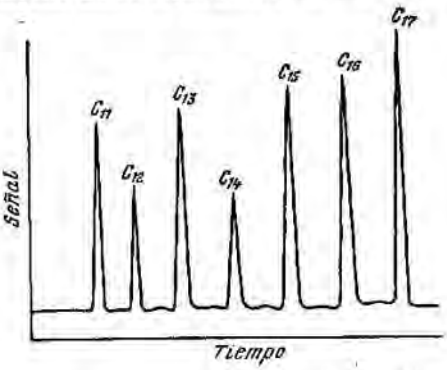


Fig. 47. Cromatograma de una mezcla de parafinas normales C_{11}—C_{17}, obtenido a la variación programada de la temperatura de la columna en el intervalo de 75—175° C con velocidad de 6°por 1 min. (La columna viene cargada con 10% de politilenglicoladipato sobre celita; la velocidad del gas portador es de 60 cm³/min)

y la estructura molecular de una sustancia existe una correlación que permite pronosticar con buena exactitud da magnitud del índice o, por el contrario, identificar una sustancia desconocida a partir de la magnitud del índice y las regularidades de su variación en distintas fases.

El diagrama sinóptico típico del cromatógrafo gas-líquido viene dado en la fig. 46. En la fig. 47 como ejemplo se representa un cromatograma de una mezcla de hidrocarburos, obtenido mediante una variación programada de temperatura.

Técnica cromatográfica

Gas portador. En calidad de gas portador se utilizan principalmente argón, helio, nitrógeno e hidrógeno. La selección del gas depende habitualmente del tipo de detector. Los

gases se aplican directamente de los balones. Como regla, solamente es necesaria la eliminación minuciosa del agua, con cuyo fin el gas se hace pasar a través de tamices moleculares de 5 Å. Las demás impurezas no influyen considerablemente en el análisis con excepción del oxígeno. Una purificación más escrupulosa se exige al realizar el análisis en condiciones de la variación programada de la temperatura de la columna.

La velocidad del gas portador se mide con *rotámetros*, montados en el aparato. La misma se escoge experimentalmente y varía corrientemente en los límites de 10—100 cm³/min.

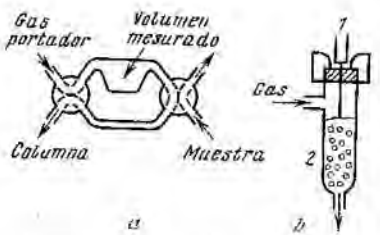


Fig. 48. Dispositivos para la introducción de las muestras en el cromatógrafo:
a, inyección de las muestras gaseosas; *b*, inyección de las muestras líquidas (*1*, jeringuilla; *2*, columna)

La estabilidad del flujo de gas influye mucho sobre la reproducción de los resultados, y por eso los instrumentos modernos están provistos habitualmente de estabilizadores de presión.

Introducción de la muestra. La eficacia de la separación cromatográfica depende de la magnitud de la muestra y de la manera de introducirla en el cromatógrafo. Es necesario garantizar la muestra mínima posible y el tiempo mínimo de introducción.

En la fig. 48 se representan dos dispositivos más difundidos para introducir las muestras gaseosas y líquidas. Las muestras líquidas se inyectan ordinariamente con ayuda de jeringuillas especiales sobre un suplemento de vidrio que asegura la evaporación rápida de la sustancia. En las columnas capilares el flujo de gas que porta la muestra se somete

a una separación adicional. La inyección de la muestra en la columna mediante la jeringuilla se realiza a través de una junta de goma de silicona. El volumen de la muestra vacila corrientemente en los límites de 0,1 a 10 μl en dependencia del tipo de detector.

En las investigaciones cinéticas, donde es necesario el conocimiento exacto de la cantidad introducida de muestra, a menudo se utilizan ampollas de vidrio soldadas que se abren en el flujo de gas portador.

Columnas. En la cromatografía gas-líquido se usan columnas, cargadas con soporte sólido (adsorbente) y con fase líquida aplicada a éste.

Los soportes sólidos, como regla, han de ser inertes químicamente, tener una superficie específica en los límites de 1—10 m^2/g y poseer una estabilidad mecánica y térmica. Es también muy importante el tamaño de las partículas del cual depende la resistencia al flujo de gas.

Como adsorbente sólido se utiliza habitualmente tierra de diatomeas. Como resultado de distintos tratamientos se obtienen soportes conocidos bajo los nombres de celita, ladrillo refractario, «cromosorb», etc. El soporte sólido se desmenuza hasta partículas de 0,25—0,5 mm de diámetro, lo que corresponde aproximadamente a 30—60 mallas.

En algunos casos, al analizar las sustancias polares, el adsorbente sólido se somete a un tratamiento adicional antes de aplicar la fase líquida, por ejemplo, con un álcali alcohólico o con un ácido débil. Semejante tratamiento aumenta el carácter inerte con respecto a la sustancia analizada. Existen también otros procedimientos de modificación del adsorbente sólido.

La eficacia de la separación cromatográfica depende en grado considerable de la elección de la fase líquida, la cual se realiza por ahora semiempíricamente. A la selección de la fase líquida es necesario tener en cuenta la naturaleza de las sustancias a analizar, la interacción de éstas con la fase líquida inmóvil, la polaridad de la fase y la posibilidad de formación de los enlaces de hidrógeno con los compuestos investigados.

Habitualmente, las sustancias como hidrocarburos, se analizan bien sobre las fases no polares y salen de la columna en el orden de incremento de sus temperaturas de ebullición. La interacción en este caso se determina principalmente por las fuerzas de dispersión, y la fase líquida, de ordinario,

no es selectiva (como selectividad de la columna se suele entender su capacidad de separar compuestos de distintas clases cuya temperatura de ebullición es la misma).

Los compuestos polares se separan mal sobre las fases no polares y salen de la columna mucho más rápidamente que los compuestos no polares cuya temperatura de ebullición es la misma. El incremento de polaridad de la fase líquida aumenta el tiempo de salida de los compuestos polares. Esto se debe a la interacción dipolo-dipolo. Si la sustancia a analizar posee dipolo permanente, la solubilidad de esta sustancia aumenta en el caso de la fase polar. Dicha sustancia se retiene en la columna con mayor fuerza y su tiempo de salida crece.

La posibilidad de surgimiento de enlaces de hidrógeno entre las sustancias analizadas y la fase líquida también influye mucho sobre la separación cromatográfica. El enlace de hidrógeno se puede considerar como una interacción de dos dípolos, por eso su formación favorece la retención de la sustancia analizada y el aumento de la selectividad de la columna. La fuerza de la interacción dipolo-dipolo es inversamente proporcional a la temperatura y disminuye considerablemente al aumentar la temperatura. Por eso las fases líquidas, selectivas a bajas temperaturas, se hacen menos eficaces a altas temperaturas.

La temperatura de fusión de la fase líquida es el límite inferior de temperatura del funcionamiento de una columna. El límite superior de temperatura del funcionamiento de la columna se representa principalmente por la volatilidad de la fase líquida y por la sensibilidad del detector. Es necesario mantener la columna recién preparada en el flujo de gas portador durante veinticuatro horas a una temperatura que es 25° centígrados más alta que la temperatura máxima de trabajo de la fase.

La eficacia de las columnas cromatográficas se caracteriza por el número de platos teóricos n. La magnitud n depende del tiempo de permanencia de la sustancia en la columna, del grado de ensanchamiento del pico cromatográfico y de la naturaleza de las sustancias analizadas. Para los compuestos que dan picos simétricos en la fase líquida dada a una temperatura constante, el número de platos teóricos se puede calcular por la fórmula

$$n = 16\left(\frac{a}{b}\right)^2 \qquad \text{(VII.2)}$$

donde *a* (véase la fig. 49) es la distancia desde el momento de inyección hasta máximo del pico; *b* es el segmento en la línea de cero, obtenido al trazar dos tangentes a los lados del pico. Las magnitudes *a* y *b* se expresan en unidades iguales, por ejemplo, en milímetros.

Detectores. En la actualidad, en la cromatografía gas-líquido se utilizan exclusivamente los detectores diferenciales. Todo detector debe poseer alta sensibilidad, ausencia de ruidos y de deriva de la línea de cero, debe ser universal (análisis de compuestos de distintas clases), y la señal del detector tiene que ser proporcional a la concentración de la sustancia a analizar.

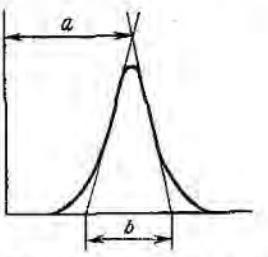


Fig. 49. Esquema para el cálculo del número de los platos teóricos

A las exigencias citadas les satisfacen en lo fundamental tres tipos siguientes de detectores que son los más difundidos en la cromatografía.

1) *Catarómetro* (detector de conductividad térmica). Este detector registra la variación de la conductividad térmica del gas portador, causada por la aparición de la sustancia analizada.

2) *Detector de ionización en llama.* Al funcionar este detector ocurre la ionización de las sustancias analizadas en el curso de su combustión en la llama de hidrógeno. Los iones formados se recombinan sobre los electrodos. La corriente iónica surgida es proporcional a la concentración de los iones y a la tensión aplicada a los electrodos. La sensibilidad de los detectores de ionización en llama es aproximadamente proporcional al número de los átomos de carbono y varía en dependencia de la velocidad del gas portador. El detector es apropiado para el análisis de muestras que contienen vapor de agua, pero es poco útil para el análisis de compuestos inorgánicos.

3) *Detector de ionización con argón.* La acción de este detector está basada en la medición de la corriente de electrones secundarios que aparecen a la colisión de las sustancias analizadas con los átomos de argón (el gas portador) excitados. La excitación del argón en el detector ocurre

habitualmente bajo la influencia de las partículas β de ^{90}Sr y de un campo eléctrico fuerte. Como resultado se obtiene una alta concentración de las partículas de argón con energía de 11,6 eV. La mayoría de los compuestos orgánicos tiene el potencial de ionización menor que 11 eV y por eso pueden analizarse con ayuda del detector de ionización con argón.

Ejemplos de aplicación de la cromatografía gas-líquido

En la literatura especial se pueden hallar numerosos ejemplos de aplicación de la cromatografía gaseosa tanto con fines analíticos, como también para la determinación de distintas magnitudes físico-químicas. Más adelante se examinan brevemente sólo algunas cuestiones del análisis cuantitativo y cualitativo por cromatografía gaseosa. La atención principal se dedica a la aplicación de los índices de retención, a los métodos de calibración y al cálculo de las áreas de los picos.

1. Análisis cualitativo

Determinación del índice de retención. El análisis cualitativo está basado ordinariamente en la comparación de las características de retención de un componente desconocido con las características de sustancias conocidas, en condiciones comparativas. Para la determinación del índice de retención, como se ve de la ecuación (VII.1), es necesario conocer los volúmenes de retención corregidos de dos hidrocarburos y de la sustancia a investigar. Corrientemente, se introduce en la columna una mezcla de varios hidrocarburos, empezando por el *n*-hexano, y a base del cromatograma obtenido se halla el tiempo de retención del pico del aire y la ecuación de la recta que describe la dependencia del volumen de retención corregido de los hidrocarburos respecto del número de átomos de carbono.

El volumen de retención corregido puede ser representado por la ecuación:

$$V'_R = t'_R w = \frac{xw}{s} \qquad \text{(VII.3)}$$

donde t'_R es el tiempo de retención corregido; w es la velocidad del flujo de gas medida a la salida de la columna,

en cm^3/min; x es la distancia desde el pico del aire hasta el pico del compuesto en el cromatograma; s es la velocidad de movimiento del papel del registrador.

Para n-hidrocarburos

$$\log V'_R \approx n \qquad \text{(VII.4)}$$

Utilizando la expresión (VII.3), la ecuación (VII.4) puede ser representada en la forma

$$\log x \approx n \qquad \text{(VII.5)}$$

El cromatograma de los tiempos de salida de tres hidrocarburos que permite calcular el pico del aire viene dado

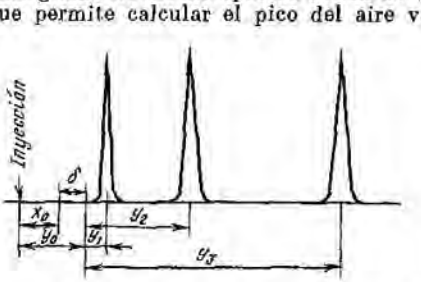


Fig. 50. Esquema para el cálculo del tiempo de salida de un gas no adsorbido (pico del aire)

en la fig. 50. Designemos la distancia desde el momento de entrada de la mezcla hasta el momento de salida del aire con x_0, y con y_0, la distancia desde el momento de entrada hasta cierto punto convencional elegido. Designemos la diferencia $y_0 - x_0$ con δ. El sentido de las magnitudes y_1, y_2 e y_3 se ve claramente de la fig. 50.

Si de una serie de hidrocarburos elegimos tres homólogos de modo que

$$n_2 - n_1 = n_3 - n_2 \qquad \text{(VII.6)}$$

entonces, tomando en consideración la ecuación (VII.5), la correlación (VII.6) se puede representar en la forma

$$\log (y_2 + \delta) - \log (y_1 + \delta) = \log (y_3 + \delta) - \log (y_2 + \delta) \qquad \text{(VII.7)}$$

o

$$\frac{y_2 + \delta}{y_1 + \delta} = \frac{y_3 + \delta}{y_2 + \delta}$$

de donde

$$\delta = \frac{y_2^2 - y_3 y_1}{y_3 + y_1 - 2y_2}$$

Al determinar la magnitud de δ, se puede hallar x_0 del cromatograma: $x_0 = y_0 - \delta$, y, por consiguiente, los volúmenes de retención corregidos.

El método de cálculo del pico del aire puede ser simplificado considerablemente, si se toma por y_0 el tiempo de salida del homólogo medio. En este caso $y_2 = 0$, y la ecuación (VII.7) se transforma al aspecto

$$\frac{\delta}{\delta - y_1} = \frac{y_3 + \delta}{\delta}$$

de donde

$$\delta = \frac{y_3 y_1}{y_3 - y_1} \qquad \text{(VII.8)}$$

Así, pues, sabiendo la posición de los tres hidrocarburos normales en el cromatograma, para encontrar el valor de δ es necesario medir solamente los valores de y_1 e y_3 y sustituirlos en la ecuación (VII.8).

Por ejemplo, al analizar una mezcla de hidrocarburos con aldehído C_9 a una temperatura de 125° C y una velocidad del gas portador de 100 ml/min, en una columna con 10% de «apiezón M», aplicado sobre celita, fueron obtenidas las distancias siguientes (en mm) desde el momento de entrada hasta el momento de salida de los máximos de los picos:

Hidrocarburos	Aldehído
$C_8 - 19{,}9$	
$C_{10} - 57{,}8$	$C_9 - 87{,}5$
$C_{11} - 103{,}9$	
$C_{12} = 189{,}8$	

Para determinar el índice de retención del aldehído en primer lugar es imprescindible hallar la magnitud de x_0 para el pico del aire:

$$y_1 = C_{10} - C_8 = 37{,}9$$
$$y_3 = C_{12} - C_{10} = 132{,}0$$

De aquí, por la fórmula (VII.8)

$$\delta = \frac{132{,}0 \cdot 37{,}9}{132{,}0 - 37{,}9} = 53{,}2$$

entonces $x_0 = 4{,}6$ mm.

Para determinar las magnitudes corregidas necesarias para el cálculo del índice de retención, el tiempo de retención del gas portador que no se adsorbe, es decir, 4,6 mm, se resta de las distancias desde el comienzo de entrada de la muestra hasta el máximo del pico del aldehído y de los hidrocarburos correspondientes, y luego, de acuerdo con la fórmula (VII.1), se calcula el índice de retención:

$$I_{\text{ald. } C_9} = \frac{\log 82{,}9 - \log 53{,}2}{\log 99{,}3 - \log 53{,}2} + 100 \cdot 10 = 1074$$

Los volúmenes de retención corregidos de los hidrocarburos normales están ligados con el número de átomos de carbono n mediante la correlación simple:

$$\log V'_R = a + bn \qquad \text{(VII.9)}$$

Esta ecuación puede ser hallada, teniendo el cromatograma nada más que de tres o de cuatro hidrocarburos normales.

Los valores de $\log V'_n$ y V'_{n+1} necesarios para el cálculo de los índices de retención de los compuestos investigados se determinan por la ecuación (VII.9). La diferencia de $\log V'_{n+1} - \log V'_n$ en la ecuación (VII.1) es igual a la constante b en la ecuación (VII.9).

Análisis de una mezcla compleja. Consideremos a título de ejemplo la aplicación de los índices de retención para el análisis de una mezcla de distintas aminas. En la actualidad ha sido publicado un gran número de trabajos sobre compuestos de distintas clases, en los cuales se proponen ecuaciones que relacionan los índices de retención con las propiedades y la estructura de los compuestos a investigar. Esto permite realizar el análisis sin el habitual empleo de sustancias patrones.

El cromatograma de una mezcla de aminas viene dada en la fig. 51. Los índices de retención de cada pico, determinados como se ha descrito anteriormente, en el orden de salida de los picos, son los siguientes: 682, 785, 888, 921, 1088, 1178, 1439.

Es necesario destacar que el análisis ha de hacerse en varias columnas de polaridad distinta para tener completa

seguridad de que la separación de la mezcla compleja se ha conseguido. Para los índices de retención de las aminas han sido establecidas dependencias homólogas descritas por las ecuaciones siguientes: para las aminas primarias

$$I_{100}^{AV} = 100n + 396$$

para las aminas terciarias

$$I_{100}^{AV} = 86n + 146$$

donde n es el número de átomos de carbono en la amina; AV es el aceite de vaselina; 100 es la temperatura, en °C.

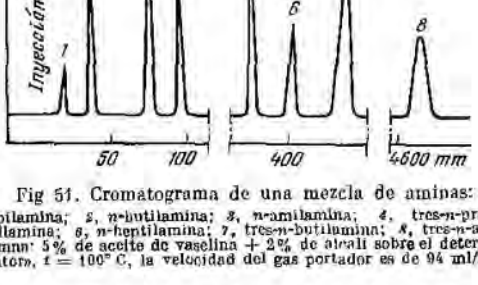


Fig 51. Cromatograma de una mezcla de aminas:
1, *n*-propilamina; *2*, *n*-butilamina; *3*, *n*-amilamina; *4*, tres-*n*-propilamina; *5*, *n*-hexilamina; *6*, *n*-heptilamina; *7*, tres-*n*-butilamina; *8*, tres-*n*-amilamina. (La columna: 5% de aceite de vaselina + 2% de álcali sobre el detergente «Novátor», $t = 100°$ C, la velocidad del gas portador es de 94 ml/min)

Sustituyendo en las ecuaciones citadas los distintos valores de n y encontrando los índices de retención, se puede demostrar que el cromatograma representado en la fig. 51, corresponde a la siguiente mezcla de aminas (en orden de salida): *n*-propilamina, *n*-butilamina, *n*-amilamina, tres-*n*-propilamina; n-hexilamina, n-heptilamina, tres-n-butilamina, tres-*n*-amilamina. La exactitud de la determinación de los índices en el caso de aminas diferentes vacila en los límites de ± 2 unidades. Para el primer miembro de la serie homóloga las desviaciones posibles llegan a 10 unidades.

El análisis cualitativo de mezclas complejas que constan de un gran número de componentes cuyos puntos de ebullición están en un amplio intervalo de temperaturas, es más conveniente realizarlo con un aumento programado de temperatura de la columna. Los índices de retención entonces

pueden ser determinados mediante la fórmula

$$I = 100\frac{T_x - T_n}{T_{n+1} - T_n} + 100n \qquad \text{(VII.10)}$$

donde T_x es la temperatura de retención de la sustancia investigada; T_n y T_{n+1} son las temperaturas de retención de los n-hidrocarburos correspondientes.

2. *Análisis cuantitativo*

La base del análisis cromatográfico cuantitativo es la medición del área del pico registrado, la cual es proporcional a la concentración de la sustancia en la muestra. En los

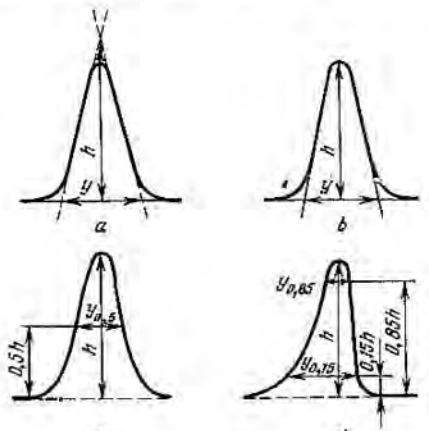


Fig. 52. Esquema para el cálculo de las áreas de los picos del cromatograma

aparatos modernos el área del pico se determina con ayuda de un integrador. A la ausencia del integrador, el área S puede ser determinada como el producto de la altura del pico por su semiancho (ancho del pico a la mitad de su altura).

A base del análisis matemático está establecido que en dependencia de la forma (fig. 52) para los picos simétricos

es necesario utilizar las fórmulas:

$$a) \quad 0{,}97S = \frac{yh}{2}$$

$$b) \quad 0{,}80S = \frac{yh}{2}$$

$$c) \quad 0{,}9S = y_{0{,}5}h$$

Para los picos asimétricos los resultados más exactos los da el método de los trapecios:

$$d) \quad S = \frac{h\,(y_{0{,}15} + y_{0{,}85})}{2}$$

donde $y_{0{,}15}$ e $y_{0{,}85}$ es el ancho del pico a una altura igual a $0{,}15h$ y $0{,}85h$, respectivamente.

Para mezclas complejas que hierven en un intervalo amplio de temperaturas el área del pico puede ser hallada con mayor exactitud por la fórmula:

$$S = \frac{t_{ret}h}{0{,}4\sqrt{n}}$$

donde t_{ret} es el tiempo de retención sin descuento del aire; n es el número de platos teóricos; h es la altura del pico.

La determinación de la concentración de la sustancia a analizar puede ser realizada por métodos distintos. En el *método de calibración absoluta* se construyen previamente curvas de calibración que relacionan el área del pico cromatográfico con la concentración de la sustancia analizada. Luego, se determina el área del pico de la muestra de concentración desconocida y, usando la curva de calibración, se halla la concentración de la sustancia. Este método permite hacer el análisis con un error relativo menor que el 1%. Hay que tener presente que es necesario mantener exactamente la constancia de las condiciones del análisis, puesto que la magnitud del pico depende de la velocidad del gas portador, de la temperatura, del método de introducir la muestra y de una serie de otros factores.

Si es imposible controlar estrictamente los factores de aparato, en el análisis cuantitativo se utiliza el *método de patrón interno*. La calibración se realiza añadiendo cantidades determinadas de sustancia patrón a la mezcla con una concentración conocida de las sustancias analizadas. Luego, se traza la curva de dependencia entre el contenido porcentual de la sustancia a investigar y la relación de las áreas

de los picos de la sustancia a investigar y la sustancia patrón.

Para el análisis semicuantitativo se usa frecuentemente el *método de normalización de áreas*, el cual se basa en la suposición de que la relación del área del pico de la sustancia dada a la suma de las áreas de todos los picos del cromatograma, multiplicada por 100, da el contenido porcentual de cada una de las sustancias presentes en la muestra. En el caso del uso adicional de la calibración de las áreas el error no sobrepasa el 0,5%.

La gran ventaja de la cromatografía gas-líquido en las investigaciones de la cinética de las reacciones químicas consiste en la posibilidad de observar las variaciones de la concentración tanto de las sustancias iniciales, como de las sustancias finales. Esta circunstancia, raramente accesible en otros métodos de investigación, permite precisar en grado considerable el mecanismo de las reacciones. En el caso de reacciones de craqueo y de oxidación, cuando se logra registrar unos productos intermedios, se obtienen resultados de especial valor para el esclarecimiento de su mecanismo.

En algunos casos la presencia de distintas impurezas, contenidas a veces en cantidades menores que el 0,001% permite poner al descubierto ciertas particularidades importantes del mecanismo de las reacciones químicas.

Como ejemplo pueden considerarse los resultados de la investigación de la hidrobromación fotoquímica del etileno a bajas temperaturas. Entre los productos de la reacción simultáneamente con el bromuro de etileno fue identificado el 1,2-dibromoetano. La presencia del 1,2-dibromoetano testimonia el carácter radical de la reacción. El análisis cuantitativo realizado demostró que la relación de los contenidos del bromuro de etilo y del 1,2-dibromoetano es de 900 : 1. El resultado obtenido puede ser utilizado para la determinación de la longitud de la cadena en la reacción de hidrobromación fotoquímica del etileno a temperaturas bajas. Efectivamente, al suponer que la hidrobromación fotoquímica transcurre de acuerdo con el mecanismo siguiente:

$$HBr + h\nu \rightarrow \dot{H} + \dot{Br}$$

$$\dot{Br} + C_2H_4 \rightarrow \dot{C}_2H_4Br$$

$$\dot{C}_2H_4Br + HBr \rightarrow C_2H_5Br + \dot{Br}$$

$$\dot{Br} + \dot{C}_2H_4Br \rightarrow C_2H_4Br_2$$

tenemos que el 1,2-dibromoetano se forma como resultado de la recombinación de los radicales que dirigen la hidrobromación en cadena del etileno. La longitud de la cadena puede hallarse como la cantidad de moléculas del producto principal, formadas como resultado de la reacción en cadena por un centro activo. Por consiguiente, la correlación encontrada entre el bromuro de etilo y el 1,2-dibromoetano permite apreciar la longitud de la cadena como consistente en 450 eslabones.

Conviene subrayar que el análisis por cromatografía gaseosa de cantidades de trazas de las sustancias, por regla general, representa una tarea muy difícil. Esto está vinculado con el hecho de que la sustancia principal habitualmente tiene un pico muy intenso y ancho. Además, al investigar el mecanismo de las reacciones químicas, las propiedades de la sustancia principal y las de la impureza son frecuentemente muy próximas y no siempre se logra identificar las trazas sobre el fondo de la sustancia principal.

Bibliografía

Básica

1. **Guerásimov Ya. I.** y otros. Curso de química física. T. I. Ed. Mir, Moscú, 1971.
2. **Dal Nogare Stephan and Juvet Richard S.** Gas-liquid Chromatography. Theory and Practice. N. Y. Interscience Publ., 1962.

Complementaria

1. **Айвазов Б. В.** Практическое руководство по хроматографии. Изд-во «Высшая школа», М., 1968. (**Aivasov B. V.** Manual práctico de cromatografía. Editorial «Visshaia shkola». Moscú, 1968; en ruso).
2. **Березкин В. Г.** Реакционная газовая хроматография. Изд-во «Наука», М., 1967. (**Beriozkin V. G.** Cromatografía reactiva de gas. Editorial «Naúka», Moscú, 1967; en ruso).
3. **Burchfield H., Storrs E.** Biochemical Application of Gas Chromatography. N. Y., 1962.
4. **Гольберт К. А., Вигдергауз М. С.** Курс газовой хроматографии. Изд-во «Химия», М., 1967. (**Goldbert K. A., Vigdergaus M. S.** Curso de cromatografía gaseosa. Editorial «Jimia», Moscú, 1967; en ruso).
5. **Киселев А. В., Яшин Я. И.** Газо-адсорбционная хроматография. Изд-во «Наука», М., 1967. (**Kiseliov A. V. Yashin Ya. I.** Cromatografía gaseosa de adsorción. Editorial «Naúka», Moscú, 1967; en ruso).
6. **Эттре Л. С.** Усп. химии, 35, № 10, 1883 1966) (**Ettre L. S** Uspeji jimii, 35, № 10, 1883 (1966); en ruso).
7. **Harris W. E., Habgood N. W.** Programmed Temparature Gas Chromatography. N. Y.—London—Sidney, 1966.

Capítulo VIII

Computadoras analógicas

Con el desarrollo de las ciencias naturales surge la necesidad de resolver los problemas cada vez más complejos. Además, no son pocos los casos, en que el proceso investigado puede ser descrito mediante un sistema de ecuaciones diferenciales, pero su resolución exige mucho gasto de trabajo y de tiempo. No menos frecuento son posibles las tareas que no pueden ser resueltas exactamente con ayuda de las funciones matemáticas conocidas. Casos similares se encuentran en las investigaciones cinéticas de las reacciones complejas.

En la cinética de las reacciones consecutivas y paralelas frecuentemente se deben seleccionar magnitudes de las constantes de velocidad para hacer concordar el mecanismo de reacción con los datos experimentales. En este caso, para la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales se usa, como regla, el método de concentraciones ostacionarias.

En la actualidad la resolución de tales problemas en la mayoría de los casos puede realizarse exactamente con ayuda de computadoras electrónicas. La aplicación de las computadoras acelera en grado considerable el proceso de investigación y permite resolver los problemas anteriormente inaccesibles.

En la cinética química se usan tanto computadoras digitales como analógicas.

Bases de la simulación

El fundamento de aplicación de las computadoras analógicas (CA) para la investigación de la cinética y del mecanismo de las reacciones químicas es la simulación física

y matemática. La simulación física está basada en el principio de similitud, es decir, en el estudio de un fenómeno mediante su reproducción en escalas distintas. El experimento se realiza inmediatamente en el proceso físico a estudiar, y la simulación se reduce a la reproducción de la constancia de criterios de similitud del modelo y del objeto. Prácticamente, lo dicho significa que el proceso a investigar debe reproducirse en varias etapas, es decir, se debe pasar de escalas menores de realización del proceso físico en cuestión a escalas mayores.

La esencia del método de simulación matemática consiste en que la variación de la escala del proceso simulado se hace directamente en el propio modelo matemático con las computadoras electrónicas. La simulación matemática incluye tres etapas:

1) la construcción del simulador matemático, es decir, del sistema de correlaciones, por ejemplo, de ecuaciones diferenciales que describen el fenómeno a estudiar;

2) la formación del algoritmo que simula el proceso a investigar, por ejemplo, del programa para la computadora;

3) la evaluación de las desviaciones cuadráticas medias de las magnitudes variables del simulador respecto a las magnitudes reales lo que permite determinar el grado de correspondencia entre el simulador y el proceso investigado.

Conviene tener en cuenta que la simulación matemática no se contrapone a la simulación física, sino más bien debe completarla por los medios de la descripción matemática y del análisis numérico. De hecho, los métodos de simulación física se basan también en la identidad de la descripción matemática de los procesos en el objeto a investigar y en su modelo. Los procesos físicos y químicos distintos por su naturaleza pueden tener una descripción matemática idéntica. Así, por ejemplo, la expresión matemática

$$A = A_0 e^{-x}$$

en dependencia del sentido físico de A, A_0, x, representa a la vez la ecuación de Arrhenius que expresa la constante de velocidad de la reacción química en función de la temperatura y la ecuación que expresa la ley de Bouguer—Lambert—Beer para la absorción de la luz por una sustancia. Además, dicha expresión sirve de solución de la ecuación diferencial que describe tanto la cinética de la reacción química mono-

molecular, como la variación de la tensión en las armaduras de un condensador.

Estos ejemplos demuestran que el resultado de observación de uno de dichos fenómenos puede ser utilizado como resultado de investigación de cualquier otro fenómeno, descrito por la misma ecuación. Las computadoras analógicas modernas están construidas justamente conforme a este principio. El objetivo final de la simulación matemática y física es el pronóstico de los resultados de realización de un proceso y la determinación de las condiciones del experimento.

Principios de trabajo de las computadoras analógicas

En las computadoras analógicas las variaciones de la tensión eléctrica en los esquemas electrónicos se usan como procesos observados. Gran cantidad de dependencias funcionales, reproducidas en los dispositivos radiotécnicos, da la posibilidad de analizar en las computadoras analógicas electrónicas procesos muy distintos. Por ejemplo, si la tensión eléctrica U sirve de análogo de la concentración de la sustancia, resulta que haciendo distintas operaciones con U, estamos imitando las variaciones correspondientes de la concentración de la sustancia.

Disponiendo de la descripción matemática de un proceso químico, se puede seguir el curso del fenómeno al variar las condiciones del experimento.

Si el mecanismo de una reacción química es desconocido, analizando en un sector varias ecuaciones supuestas que describan el proceso dado, se puede escoger un mecanismo que concuerde con los datos experimentales. Seleccionando las curvas teóricas obtenidas en la computadora electrónica y comparándolas con las experimentales, se puede comprobar la validez del mecanismo supuesto.

Para la resolución de las ecuaciones que describen la cinética de las reacciones químicas, es necesario utilizar operaciones matemáticas normalizadas como la integración y la diferenciación de las funciones, su multiplicación recíproca, la adición y otras operaciones matemáticas. Semejantes operaciones se realizan en el dispositivo electrónico de simulación por bloques electrónicos individuales. El elemento principal de cada bloque es un amplificador operacional (fig. 53).

El amplificador operacional es un amplificador de corriente continua con reacción. En dependencia de la selección de la resistencia compleja Z de la reacción, dicho amplifica-

Fig. 53. Esquema del amplificador operacional: U_{ent} y U_{sal}, tensiones de entrada y de salida, respectivamente; z_1 y z_0, resistencias complejas

dor puede transformar la tensión de entrada de modo que a la salida del amplificador se realice la dependencia funcional determinada de esta tensión respecto del tiempo.

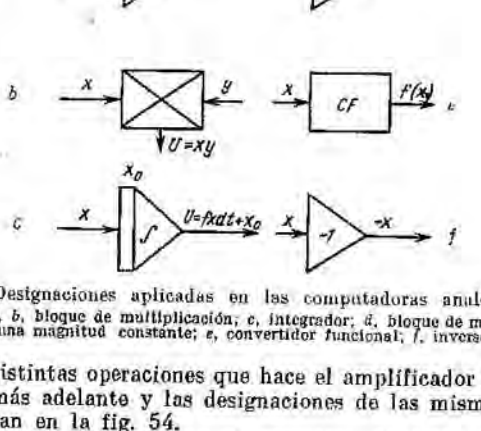


Fig. 54. Designaciones aplicadas en las computadoras analógicas: *a*, sumador, *b*, bloque de multiplicación; *c*, integrador; *d*, bloque de multiplicación por una magnitud constante; *e*, convertidor funcional; *f*, inversor

Las distintas operaciones que hace el amplificador están citadas más adelante y las designaciones de las mismas se representan en la fig. 54.

Examinemos brevemente el principio de trabajo del amplificador operacional en distintos regímenes.

El amplificador operacional trabaja en régimen «sumador» a $Z_0 = R_3$, $Z_1 = R_1$ ($Z_2 = R_2$) (fig. 55).

Puesto que la corriente no pasa por el amplificador A de acuerdo con la ley de Kirchhoff se puede escribir:

$$i_1 + i_2 = -i_3 \qquad \text{(VIII.1)}$$

Según la ley de Ohm

$$i_1 = \frac{U_1 - U_0}{R_1}; \quad i_2 = \frac{U_2 - U_0}{R_2}; \quad i_3 = \frac{U_a - U_0}{R_a} \qquad \text{(VIII.2)}$$

En las computadoras analógicas se emplean los amplificadores con gran factor de amplificación (10^4). Por consi-

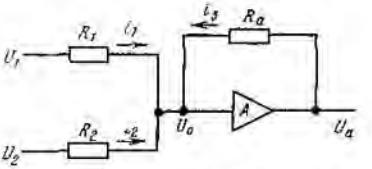


Fig. 55. Esquema del amplificador operacional en régimen de «sumador»:

R_1, R_2, R_a, resistencias eléctricas habituales; U_1, U_2, tensiones de entrada; U_a, tensión de salida; i_1, i_2, i_3 valores de las corrientes a través de las resistencias correspondientes

guiente, U_0 es relativamente pequeño, y las correlaciones (VIII.2) a $U_0 = 0$ tendrán el aspecto siguiente:

$$i_1 = \frac{U_1}{R_1}; \quad i_2 = \frac{U_2}{R_2}; \quad i_3 = \frac{U_a}{R_a} \qquad \text{(VIII.3)}$$

Al elegir $R_1 = R_2 = R_a$, obtenemos

$$-U_a = U_1 + U_2 \qquad \text{(VIII.4)}$$

es decir, a la condición de $R_a = R_i$, donde $i = 1, 2, \ldots$, el amplificador operacional es un sumador. Es evidente que la adición será justa también para n tensiones de entrada.

El amplificador operacional trabaja en régimen «integrador», si $Z_0 = C$, $Z_1 = R_1$ ($Z_2 = R_2$) (fig. 56).

Utilizando las leyes de Ohm y Kirchhoff se puede escribir:

$$-C\frac{d(U_a - U_0)}{dt} = \frac{U_1 - U_0}{R_1} + \frac{U_2 - U_0}{R_2}$$

De aquí, para $U_0 = 0$

$$-U_a \int_0^t = \frac{1}{R_1 C}\int_0^t U_1\,dt + \frac{1}{R_2 C}\int_0^t U_2\,dt$$

Puesto que U_a en el momento $t = 0$ es igual a U_{a0}, resulta que

$$U_a - U_{a0} = -\left(\frac{1}{R_1 C}\int_0^t U_1\,dt + \frac{1}{R_2 C}\int_0^t U_2\,dt\right)$$

Eligiendo $R_2C = R_1C = 1$ s, obtenemos:

$$U_a - U_{a0} = -\int_0^t (U_1 + U_2)\,dt$$

es decir, la tensión de salida es igual a la integral de la tensión total de salida

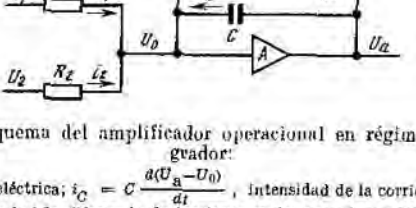


Fig. 56. Esquema del amplificador operacional en régimen de integrador:

C, capacidad eléctrica; $i_C = C\dfrac{d(U_a - U_0)}{dt}$, intensidad de la corriente que pasa por la capacidad si la diferencia de tensiones en las armaduras del condensador es igual a $U_0 - U_a$

Si en el amplificador operacional $Z_1 = R_1$, $Z_0 = R_a$ (fig. 57), es evidente que $U_a = -\dfrac{R_a}{R_1}U_1$; en este caso el amplificador operacional trabaja en un régimen de multiplicación por la magnitud constante K

$$K = \frac{R_a}{R_1}$$

Variando la magnitud R_1, se puede cambiar el valor de K. Si R_1 es la resistencia fija igual a R_a, entonces $U_a = -U_1$, es decir, el amplificador operacional trabaja en el régimen «inversor».

Utilizando las designaciones indicadas anteriormente de distintas operaciones, se puede componer el esquema de resolución de diferentes sistemas de ecuaciones diferenciales.

Consideremos, por ejemplo, el método de composición del esquema estructural de un sistema de tres ecuaciones diferenciales

$$\begin{aligned}
\frac{dx}{dt} &= k_1x^2 + k_2y^2 + k_3z^2, \quad x(t_0) = x_0 \\
\frac{dy}{dt} &= l_1x + l_2y + l_3z, \quad y(t_0) = y_0 \qquad \text{(VIII,5)} \\
\frac{dz}{dt} &= m_1xy + m_2xz + m_3yz, \quad z(t_0) = z_0
\end{aligned}$$

Para la resolución de dicho sistema en una computadora analógica son necesarios tres integradores para las variables x, y, z. En cada uno de estos integradores conviene poner

Fig. 57. Esquema del amplificador operacional en régimen de multiplicación por la magnitud constante; R_1 es la resistencia variable (potenciómetro)

la condición inicial x_0, y_0, z_0. Para obtener x^2, y^2, z^2 y xy, xz, yz son necesarios también seis bloques de multiplicación. En el sistema se tienen nueve constantes que se dan por nueve bloques de multiplicación por una magnitud constante. El segundo miembro de cada ecuación se obtiene por adición de los términos correspondientes en el sumador.

De este modo, el esquema estructural total de conexión de los elementos para un sistema de tres ecuaciones diferenciales tendrá en la computadora analógica el aspecto representado en la fig. 58.

Análogamente se puede representar, por ejemplo, el esquema de resolución de la ecuación diferencial de tercer orden (fig. 59)

$$\frac{d^3x}{dt^3} = a\frac{d^2x}{dt^2} + b\frac{dx}{dt} + cx, \quad x(t_0) = x_0 \qquad \text{(VIII.6)}$$

En este caso para la resolución de la ecuación son necesarios tres integradores, tres bloques de multiplicación por

una magnitud constante y un sumador. La condición inicial x_0 se suministra al integrador, de cuya salida se toma la magnitud variable x.

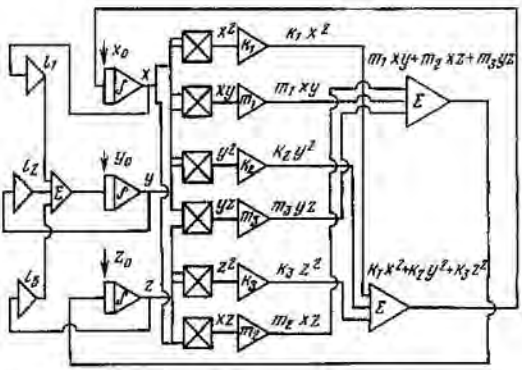


Fig. 58. Esquema estructural de conexiones para la resolución de un sistema de tres ecuaciones diferenciales

Es importante subrayar que la resolución en la computadora analógica se basa en el principio de reacción. Al obtener la suma de los términos del segundo miembro de cada

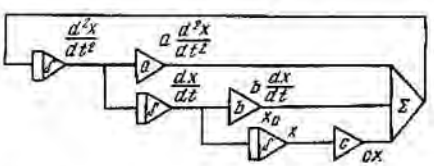


Fig. 59. Esquema estructural de conexiones para la resolución de una ecuación diferencial de tercer orden

ecuación, es necesario dirigir la salida del sumador a la entrada del integrador correspondiente, cerrando así todo el esquema de resolución.

Las condiciones iniciales son el único punto de partida del trabajo de toda la computadora analógica para la resolu-

ción de un sistema de ecuaciones. Al arranque de todo el sistema los valores de x_0, y_0 y z_0 en cierto momento se dirigen a las entradas de los integradores y en seguida se desconectan. Como resultado, las tensiones iniciales tienen la posibilidad de variar en correspondencia con el esquema compuesto.

Las soluciones de las ecuaciones diferenciales habitualmente se toman en forma de tensiones de las salidas correspondientes de los integradores y se fijan en un potenciómetro registrador o en la pantalla de un osciló grafo.

A continuación, como ejemplo se considera con más detalle el funcionamiento de algunos elementos de la computadora analógica del tipo MH-7 (MN-7). Esta computadora está destinada para la resolución de una ecuación diferencial de sexta orden o de un sistema de seis ecuaciones diferenciales. La computadora MH-7 (MN-7) tiene dieciocho amplificadores operacionales, cuatro bloques de multiplicación de funciones y cuatro bloques no lineales. Los dieciocho amplificadores incluyen seis integradores y dos amplificadores que dan una tensión estabilizada. Diez amplificadores se usan como bloques de multiplicación por la magnitud constante, como inversores, y también se conectan a los bloques de multiplicación de las magnitudes variables. Un amplificador de operación se exige para cada bloque de multiplicación.

En calidad de sumadores se pueden utilizar no sólo amplificadores operacionales individuales, sino también integradores que simultáneamente suman varias magnitudes e integran la suma de las mismas. Es importante señalar que cada amplificador, al realizar una operación, cambia el signo de la magnitud de salida. Por ejemplo, si al integrador se suministra la función x^2, a la salida obtenemos $-\int x^2\,dt$.

Para multiplicar dos magnitudes dadas, x e y, en la computadora MH-7 (MN-7), es necesario suministrar cuatro magnitudes x, $-x$, y, $-y$ al bloque de multiplicación. Esta circunstancia está relacionada con el hecho de que como base de la acción del bloque de multiplicación de la computadora MH-7 (MN-7) se utiliza la correlación siguiente:

$$xy = \left(\frac{x+y}{2}\right)^2 - \left(\frac{x-y}{2}\right)^2$$

El bloque de multiplicación consta de dos multiplicadores por cuadrados que reproducen la dependencia parabólica.

Es evidente que para obtener $\left(\frac{x+y}{2}\right)^2$ y $\left(\frac{x-y}{2}\right)^2$ además de las magnitudes x e y, es necesaria una de las magnitudes opuestas. Suministrando todas las cuatro magnitudes x, $-x$, y, $-y$ siempre se puede obtener la suma y la diferencia de x e y.

La reproducción de las dependencias no lineales en el bloque funcional se realiza mediante la aproximación de cualquier función por los once segmentos lineales. La adaptación de cada segmento lineal se hace por el ajuste del diodo correspondiente. La tensión en los diodos se regula por las resistencias, cuyas ranuras salen al panel delantero. Estableciendo la magnitud necesaria de tensión del punto inicial de cada segmento, así como eligiendo el factor de amplificación correspondiente que da el ángulo de inclinación del segmento, obtenemos la dependencia no lineal dada. Todos los bloques de la MH-7 (MN-7) trabajan a una tensión no mayor de 100 V.

Frecuentemente es útil expresar la magnitud variable en unidades relativas de 0 a 1. Si designamos la magnitud variable con z, y la representación de esta variable en la computadora analógica en forma de tensión se hace por medio de U_z, entonces, introduciendo el coeficiente de conversión N_z, se puede escribir:

$$z = N_z U_z$$

Para $z_{máx} = 1$, $U_{z_{máx}} = 100$ V, $N_z = 0{,}01$ V^{-1}.

Si la magnitud variable se expresa en unidades absolutas, por ejemplo, se toma como magnitud variable la concentración de la sustancia [A] en moles por litro, entonces la representación de [A] en la computadora analógica tiene el aspecto

$$[A] = N_A U_A$$

donde U_A es la concentración, representada en la computadora en forma de tensión; N_A es el coeficiente de conversión.

Conociendo $[A]_{máx}$ y $U_{máx}$ se puede obtener el valor de N_A.

Al considerar varias magnitudes variables, se elige como coeficiente de conversión la relación del valor máximo de todas las variables a 100 V. En este caso la representación de cualquier otra variable en la computadora, expresada por

este coeficiente, siempre será menos que 100 V. Del mismo modo se elige la escala del tiempo. Si la escala del tiempo en el osciló grafo de la computadora analógica corresponde a τ unidades del tiempo y el valor máximo del tiempo durante el cual se supone analizar el proceso investigado es igual a $\tau_{máx}$, entonces el coeficiente de escala se determina a partir de la correlación:

$$N_t = \frac{\tau_{máx}}{\tau}$$

Así, por ejemplo, la ecuación

$$\frac{d^2z}{dt^2} = -\frac{b}{a} \cdot \frac{dz}{dt} - \frac{c}{a} z + \frac{1}{a} \varphi(t)$$

en la notación en la computadora analógica tendrá el aspecto:

$$\frac{d^2U}{d\tau^2} = -\frac{b}{a} N_t \frac{dU_z}{d\tau} - \frac{c}{a} N_t^2 U_z + \frac{1}{a} \cdot \frac{N_t^2 N_\varphi}{N_z} U_\varphi$$

donde N_t, N_φ, N_z son los coeficientes de escala correspondientes.

Anteriormente se han anotado sólo algunos de los momentos más importantes del trabajo en la computadora analógica MH-7 (MN-7).

En la computadora analógica MH-7 (MN-7) no se puede analizar la cinética de las reacciones bastante complejas, por causa del número limitado de amplificadores operacionales. Por ejemplo, la presencia de seis concentraciones distintas, de cuatro constantes de velocidad y de un producto de concentraciones en el sistema de ecuaciones agota prácticamente las posibilidades de la computadora MH-7 (MN-7). Efectivamente, en la MH-7 (MN-7) pueden usarse 6 integradores, 10 amplificadores y 4 bloques de multiplicación o 4 bloques de dependencias no lineales. La introducción de seis concentraciones distintas exige 6 integradores, 4 constantes exigen 4 amplificadores, el bloque de multiplicación necesita un amplificador. Quedan aún 5 amplificadores. Es necesario usar dos de ellos para invertir dos concentraciones que se dirigen al bloque de multiplicación, y los tres restantes también se usan como inversores, bien al componer el esquema de resolución, o bien al obtener las tensiones positivas de las salidas de los integradores para observaciones en el osciló grafo y para el registro en el potenciómetro registrador.

La variación de las curvas cinéticas de acuerdo con el mecanismo supuesto de las reacciones en función de los valores de las concentraciones iniciales y de las constantes de velocidad se puede estudiar demostrativamente con ayuda de las computadoras analógicas. Consideremos como ejemplo varios esquemas típicos de las reacciones complejas.

Reacciones consecutivas. La ecuación cinética para las reacciones:

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} D$$

tiene el aspecto:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] \cdot A(t_0) = A_0 \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_1[A] - k_2[P] \\ \frac{d[D]}{dt} &= k_2[P] \end{aligned} \qquad \text{(VIII.7)}$$

Ya que la concentración máxima en el esquema dado es $[A]_0$, el coeficiente de conversión será igual a:

$$N_A = \frac{[A]_0}{100}$$

donde 100 es la tensión máxima de trabajo de la computadora, V. Por consiguiente,

$$[A] = N_A U_A; \quad [P] = N_A U_P; \quad [D] = N_A U_D$$

donde U_A, U_P, U_D son las tensiones correspondientes en la computadora analógica. Al sustituir las expresiones para [A], [P] y [D] en el sistema de ecuaciones diferenciales y elegir la escala de tiempo $t = N_t \tau$ correspondiente, obtenemos las ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned} \frac{dU_A}{d\tau} &= -k_1 N_t U_A \\ \frac{dU_P}{d\tau} &= k_1 N_t U_A - k_2 N_t U_P \\ \frac{dU_D}{d\tau} &= k_2 N_t U_P \end{aligned}$$

El esquema estructural para las ecuaciones en cuestión viene dado en la fig. 60. Las curvas típicas de las variaciones de U_A, U_P y U_D en función del tiempo están representadas en la fig. 61.

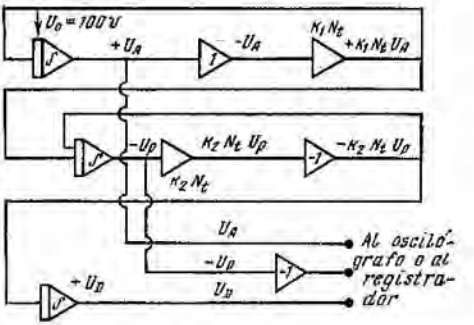


Fig. 60. Esquema estructural de conexiones para la resolución de un sistema de ecuaciones que describen las reacciones consecutivas

Cambiando U_0, k_1N_t y k_2N_t, pueden observarse las variaciones características de la concentración de la sustancia [A]. Análogamente pueden obtenerse las curvas cinéticas

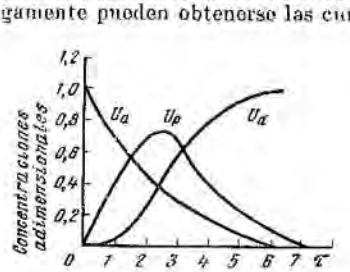


Fig. 61. Curvas cinéticas para una reacción consecutiva A → P → D

de la reacción consecutiva con constantes de velocidad conocidas. Si para la reacción

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} D$$

se tienen curvas cinéticas de la sustancia D y se conoce el valor de $[A]_0$, es posible determinar k_1 y k_2.

Para resolver el problema es necesario trazar, en la escala de la computadora, la curva cinética obtenida por vía experimental, utilizando con este fin los coeficientes de conversión N_A y N_l. Luego este dibujo se pone sobre la pantalla del osciló grafo en que se obtiene la curva teórica para D. Variando los coeficientes k_1 y k_2, se puede adaptar la curva cinética del producto D a la curva experimental. Por razones de conveniencia se escogen varios puntos en la curva experimental con un valor exacto de la concentración y del tiempo del comienzo de la reacción, y se hallan los valores de k_1 y de k_2 para cada punto. Esto facilita la selección de los valores necesarios de las constantes para toda la curva.

Si existe una coincidencia satisfactoria de las curvas cinéticas, pueden determinarse k_1 y k_2 que se han seleccionado. Con este fin, primero se miden los factores de amplificación de los amplificadores operacionales, utilizados para k_1 y k_2, como la relación $\frac{U_{sal}}{U_{ent}}$, luego, por medio de los coeficientes de conversión, se calculan los valores de las constantes de velocidad:

$$k_1 = \frac{U_{1sal}}{U_{1ent} N_l}; \qquad k_2 = \frac{U_{2sal}}{U_{2ent} N_l}$$

Reacciones paralelas

$$A + B \xrightarrow{k_1} P$$

$$A + C \xrightarrow{k_2} D$$

Las ecuaciones cinéticas correspondientes tienen el aspecto:

$$\begin{aligned}
\frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A][B] - k_2[A][C], \quad [A](t_0) = [A]_0 \\
\frac{d[B]}{dt} &= -k_1[A][B], \quad [B](t_0) = [B]_0 \\
\frac{d[P]}{dt} &= k_1[A][B] \qquad \text{(VIII.8)} \\
\frac{d[C]}{dt} &= -k_2[A][C], \quad [C](t_0) = [C]_0 \\
\frac{d[D]}{dt} &= k_2[A][C]
\end{aligned}$$

Sea A_0 la concentración máxima. Entonces, por analogía con el ejemplo anterior, el sistema de ecuaciones puede ser escrito por medio de las tensiones U_A, U_B, U_P, U_C, U_D,

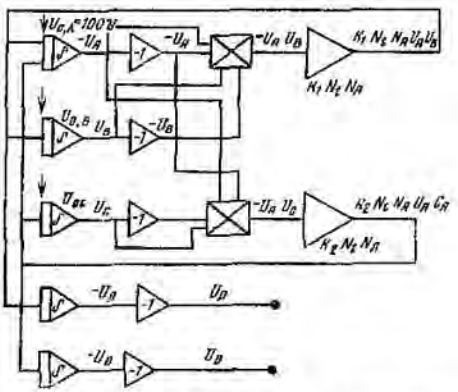


Fig. 62. Esquema estructural de conexiones para la resolución de un sistema de ecuaciones que describen las reacciones paralelas

utilizando el coeficiente de conversión $N_A = A_0/100$ V:

$$\frac{dU_A}{d\tau} = -k_1 N_t N_A U_A U_B - K_2 N_t N_A U_A U_C,$$

$$U_A(\tau_0) = U_{0A} = 100 \text{ V}$$

$$\frac{dU_B}{d\tau} = -k_1 N_t N_A U_A U_B, \quad U_B(\tau_0) = U_{0B}$$

$$\frac{dU_P}{d\tau} = -k_1 N_t N_A U_A U_B$$

$$\frac{dU_C}{d\tau} = -k_2 N_t N_A U_A U_C, \quad U_C(\tau_0) = U_{0C}$$

$$\frac{dU_D}{d\tau} = k_2 N_t N_A U_A U_C$$

El esquema de conexiones en la computadora analógica para un sistema de reacciones paralelas viene dado en la fig. 62. Al componer el esquema en la computadora, pueden obtenerse las curvas cinéticas para una reacción paralela con constantes de velocidad conocidas o determinarse k_1 y k_2 para las curvas experimentales conocidas.

Reacción consecutivo-paralela que incluye etapa bimolecular

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AB$$

$$AB + C \xrightarrow{k_3} P$$

Las ecuaciones cinéticas tienen el siguiente aspecto:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] + k_2[AB],\ [A](t_0) = [A]_0$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B] + k_2[AB],\ [B](t_0) = [B]_0$$

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[AB] - k_3[AB][C] \qquad \text{(VIII.10)}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_3[AB][C],\ [C](t_0) = [C]_0$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[AB][C]$$

Sea A la concentración máxima de las posibles. Transformando las ecuaciones análogamente a los ejemplos anteriores, obtenemos:

$$\frac{dU_A}{d\tau} = -k_1 N_A N_t U_A U_B + k_2 N_t U_{AB},\ U_A(\tau_0) = U_{0A} = 100\ \text{V}$$

$$\frac{dU_B}{d\tau} = -k_1 N_A N_t U_A U_B + k_2 N_t U_{AB},\ U_B(\tau_0) = U_{0B}$$

$$\frac{dU_{AB}}{d\tau} = k_1 N_A N_t U_A U_B - k_2 N_t U_{AB} - k_3 N_A N_t U_{AB} U_C$$

$$\frac{dU_C}{d\tau} = -k_3 N_A N_t U_{AB} U_C,\ U_C(\tau_0) = U_{0C}$$

$$\frac{dU_P}{d\tau} = k_3 N_A N_t U_{AB} U_C$$

El esquema estructural para el sistema dado esta representado en la fig. 63. En el esquema dado las tensiones U_A, U_B, U_C, U_{AB} y U_P se suministran al oscilógrafo o al registrador. Al igual que en el caso de las reacciones consecutivas y paralelas, pueden obtenerse las curvas cinéticas con constantes de velocidad conocidas.

Los ejemplos aducidos demuestran que las investigaciones de las curvas cinéticas en las computadoras analógicas permi-

ten precisar el mecanismo supuesto de una reacción. Con frecuencia, las computadoras analógicas se usan no sólo para el análisis de los mecanismos posibles de las reacciones

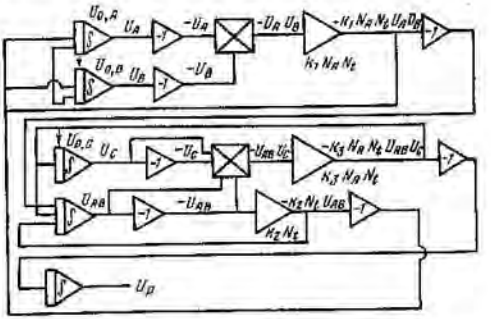


Fig. 63. Esquema estructural de conexiones para la resolución de un sistema de ecuaciones que describen las reacciones consecutivo-paralelas

químicas sino también para el cálculo de los rendimientos óptimos de distintos productos en las reacciones de diferentes tipos.

La gran ventaja de las computadoras analógicas es la rapidez y la evidencia del análisis de los resultados cinéticos.

Bibliografía

Básica

1. **Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.** Кинетика химических реакций. Изд-во «Высшая школа». М., 1969. (**Emanuel N. M., Knorre D. G.** Cinética de las reacciones químicas. Editorial «Visshaya shkolna», Moscú, 1969; en ruso).
2. **Кафаров В. В., Луценко В. А.** Анализ типовых химических процессов с помощью аналоговых вычислительных машин. ЖВХО, 0, № 1, 1965. (**Kafárov V. V., Lutsenko V. A.** Análisis de los procesos químicos típicos con ayuda de las computadoras analógicas. Zhurnal Vsesoyuznogo jimicheskogo obschestva. 10, № 1. 1965; en ruso).

Complementaria

1. **Кафаров В. В.** Моделирование химических процессов. Изд-во «Знание» М., 1968. (**Kafárov V. V.** Simulación de los procesos químicos. Editorial «Znanie», Moscú, 1968; en ruso).
2. **Rosenbrock H., Storey C.** Computational Techniques for Chemical Engineers. Oxford, 1966.

Indice

PROLOGO 5
CAPITULO I. ESPECTROFOTOMETRIA VISIBLE Y ULTRAVIOLETA 7
CAPITULO II. ESPECTROMETRIA INFRARROJA 40
CAPITULO III. LUMINISCENCIA 62
CAPITULO IV. QUIMIOLUMINISCENCIA 89
CAPITULO V. RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA . . . 100
CAPITULO VI. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR 125
CAPITULO VII. CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO 150
CAPITULO VIII. COMPUTADORAS ANALOGICAS 169

A NUESTROS LECTORES:

«Mir» edita libros soviéticos traducidos al español, inglés, francés, árabe y otros idiomas extranjeros. Entre ellos figuran las mejores obras de las distintas ramas de la ciencia y la técnica: manuales para los centros de enseñanza superior y escuelas tecnológicas; literatura sobre ciencias naturales y médicas. También se incluyen monografías, libros de divulgación científica y ciencia ficción. Dirijan sus opiniones a la Editorial «Mir», Rizhski per., 2, 129820, Moscú, I-110, GSP, URSS

EN 1975 «MIR» PUBLICA:

Alexéiev V.

SEMIMICROANÁLISIS QUÍMICO CUALITATIVO

El libro está dedicado al análisis químico cualitativo con ayuda de semimicrométodo. El material de este libro está expuesto conforme a los programas autorizados para los centros de enseñanza superior no químicos. En el mismo se describen los fundamentos de la teoría, las reacciones particulares (incluyendo algunas reacciones a la gota y microcristaloscópicas), la marcha del análisis de los cationes y aniones.

Son examinadas especialmente las reacciones y la marcha del análisis de los compuestos y aniones del vanadio, del molibdeno y del tungsteno, el análisis de metales y sus aleaciones, así como también el análisis cromatográfico de los compuestos de cationes de los grupos III-V.

El libro está destinado para los estudiantes de los centros de enseñanza superior no químicos y puede ser usado como manual por los estudiantes de las facultades químicas de los institutos.

Nekrásov B.

QUIMICA GENERAL

El eminente químico soviético Borís Nekrásov, miembro correspondiente de la Academia de Ciencias de la URSS, es muy conocido en los ámbitos científicos por sus importantes estudios sobre la relación entre la estructura y las propiedades de las sustancias.

Nekrásov sugirió la teoría de los boranos, propuso una ecuación para calcular la polaridad de los enlaces químicos y las cargas efectivas de los átomos en las moléculas y formuló los principios que rigen la adsorción de las sustancias disueltas por el carbón.

La presente obra es un libro de texto para el estudio de la Química General y se destina a los alumnos de los centros de enseñanza superior, especializados en Química u otras ramas afines de la ciencia.

En el manual se estudian detalladamente los siguientes aspectos de la química: teoría molecular y atómica, nociones principales sobre la estructura interior de la sustancia, hidrógeno, agua, soluciones, sistema periódico de los elementos (del primero al octavo grupo), núcleo atómico.

Este libro se distingue por su estilo claro y conciso y por la profusa aplicación de los modelos atómicos para poner de relieve la estrecha relación existente entre la estructura interna de las sustancias y las propiedades de éstas.

La Química General de Nekrásov ha sido reeditada 12 veces en lengua rusa y traducida a todos los idiomas europeos.

EN 1976 «MIR» PUBLICA:

Alexéiev V.

ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO

Víctor Alexéiev, químico de renombre, durante treinta años impartió docencia en los centros de enseñanza superior de la URSS. A él se deben los métodos de análisis cuantitativo y cualitativo de gran importancia práctica en la química analítica moderna.

V. Alexéiev es autor de una serie de manuales de química analítica, entre ellos: «Análisis cuantitativo», «Análisis cualitativo» y «Semimicroanálisis químico cualitativo".

«Análisis químico cuantitativo» es un libro de texto clásico que examina con amplitud los fenómenos del análisis cuantitativo, tanto desde el punto de vista teórico como práctico, dando énfasis al aspecto químico. Contiene gran variedad de experimentos anotados, en particular sobre gravimetría y volumetría. Además, se describen modos de trabajo, aparatos, instrumentos y procedimientos de cálculo de los resultados del análisis. El manual presenta gran cantidad de problemas y ejemplos típicos, estudiados con detalle, así como cuestionarios de control.

El libro está destinado para los estudiantes y profesores de los centros de enseñanza superior y se recomienda para los químicos analíticos.

Colegio de autores

PROBLEMAS DEL ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO

Esta obra contiene gran variedad de problemas y ejercicios típicos estudiados con detalle y está dividido en siguientes: apartados: «Métodos radioactivos del análisis», «Separaciones analíticas» (métodos cromatográficos, de electromigración, de extracción).

Este compendio está destinado para los estudiantes de las especialidades no químicas de centros de enseñanza técnica superior. También puede ser útil a los ingenieros y técnicos que trabajan en laboratorios fabriles y en centros de investigación científica en la industria química.